



**Isabel Maria da Silva
Santos**

**Implementação da análise de metais em biodiesel
por ICP-OES**



**Isabel Maria da Silva
Santos**

**Implementação da análise de metais em biodiesel
por ICP-OES**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Controlo de Qualidade, realizada sob a orientação científica da Professora Dr^a Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação do Professor Dr. João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais e irmão, por me terem apoiado em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis.....

o júri

presidente

Prof. Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof^ª. Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro –
Orientadora

Prof. Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de
Aveiro – Co-orientador

Prof^ª. Doutora Maria Cristina Guiomar Antunes
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e
Alto Douro

agradecimentos

Quero agradecer aos meus orientadores Professora Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira e Professor Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho pela oportunidade que me deram para realizar este projecto.

À Dra Lina Carvalho tenho muito que agradecer pois sem o apoio, dedicação e incentivo dela teria sido muito mais difícil a realização deste projecto.

Aos meus pais quero agradecer o facto de me apoiarem incondicionalmente, não só neste momento, mas ao longo de toda a minha vida. Sempre acreditaram em mim e nunca me deixaram desistir.

Ao meu irmão Bernardo agradeço os bons momentos de descontração e animação que me proporcionou durante este trabalho.

Aos meus restantes familiares tenho que agradecer o apoio prestado e as palavras de incentivo dadas durante a elaboração deste projecto.

À minha amiga Idalina agradeço o facto de ter estado sempre presente, apoiando-me, não me deixando desistir e incentivando me sempre a seguir em frente de cabeça erguida. Mesmo longe foi um apoio muito grande para mim. Obrigada por tudo amiga.

Às minhas verdadeiras amigas quero agradecer todo o apoio que me deram, principalmente nos momentos menos bons. Obrigada a todas.....

Aos meus colegas do LCA quero agradecer o bom ambiente de trabalho que me proporcionaram e as muitas gargalhadas dadas durante a elaboração deste trabalho.

palavras-chave

Metais; Biodiesel; Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido Acoplado (ICP-OES).

resumo

A quantificação de elementos metálicos em biodiesel adquire importância, devido ao facto de alguns metais, mesmo em baixas concentrações ($\mu\text{g/g}$), poderem afectar o desempenho dos motores, diminuir a estabilidade do biodiesel, causar problemas de corrosão, envenenamento de catalisadores e causar possíveis contaminações do ambiente durante o transporte.

Devido ao seu processo de fabrico, alguns metais como sódio, potássio, cálcio e magnésio podem estar presentes em amostras de biodiesel e a análise quantitativa destes elementos nos combustíveis é importante, pois eles podem causar corrosão e entupimentos dos motores, além de causar risco para a saúde humana. Outros elementos como alumínio, cobre, chumbo, zinco, silício, manganês e vanádio são analisados por serem elementos metálicos que podem causar problemas graves de saúde, quando em concentração altas no organismo dos seres vivos. Quanto ao fósforo, este pode afectar as propriedades do combustível e formar compostos indesejáveis que danificam o motor dos veículos.

A técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma induzido acoplado (ICP-OES) foi usada como método de análise de biodiesel devido às suas excelentes capacidades de análise multi-elementar, alto poder de detecção, elevada precisão e pequeno tempo de análise.

Este trabalho consiste na implementação e validação da análise de metais em amostras de biodiesel por ICP-OES.

keywords

Metals; Biodiesel; Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES).

abstract

The quantification of metallic elements in biodiesel is of great importance, because the presence of metals, even in low concentrations ($\mu\text{g/g}$) it can affect the acting of the motors, to reduce the stability of the biodiesel, to cause corrosion problems, poisoning of catalysts and to indicate possible contaminations during the transportation.

Due to its production process, some metals as sodium, potassium, calcium and magnesium can be present in the biodiesel samples and the quantitative analysis of these elements in the fuels is of fundamental importance, because they can cause corrosion and blockages in motors, besides causing risk to human health. Other elements as aluminium, copper, lead, zinc, silicon and vanadium, are analysed for they are metallic elements that can cause serious problems of health, when in concentration discharges in the body of living beings. As for the phosphorus, this can affect the properties of the fuel and to form compounds undesirable that they damage the motor of the vehicles.

The technique of inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was used as method of biodiesel analysis due to their excellent capacities of analysis multi-elementary, high detection power, high precision and small time of analysis.

This work consists of the implementation and validation of the analysis of the metals in biodiesel samples for ICP-OES.

Índice

Objectivo e estrutura da dissertação	1
Capítulo 1 Introdução	3
1.1 – Combustíveis	5
1.1.1 – Do petróleo à gasolina	5
1.1.2 – Biodiesel: uma alternativa aos derivados do petróleo	7
1.1.2.1 - Vantagens da utilização do biodiesel	7
1.1.2.2 - Produção de biodiesel.....	9
1.2 – Enquadramento legal para a concentração de elementos no biodiesel	10
1.3 – A Importância da análise de metais e outros elementos no biodiesel	10
1.3.1 – Alumínio.....	12
1.3.2 – Cálcio.....	12
1.3.3 – Chumbo	12
1.3.4 – Cobre	13
1.3.5 – Ferro	13
1.3.6 – Fósforo.....	13
1.3.7 – Magnésio	14
1.3.8 – Manganês.....	14
1.3.9 – Potássio.....	14
1.3.10 – Silício.....	15
1.3.11 – Sódio.....	15
1.3.12 – Vanádio.....	15
1.3.13 – Zinco.....	16
1.4 – Técnicas analíticas usadas na determinação de metais e outros elementos em combustíveis	16
1.4.1 - Cromatografia líquida de alta resolução de fase reversa.....	17
1.4.2 - Fluorescência de Raio-X	18
1.4.3 - Espectrometria de absorção atómica com vapor frio	18
1.4.4 - Espectrometria de absorção atómica com atomização electrotérmica	19
1.4.5 - Espectrometria de absorção atómica com chama	20
1.4.6 - Espectrometria de emissão atómica com chama	21
1.4.7 - Espectrometria de fluorescência atómica com vapor frio	22
1.4.8 - Espectrometria de massa com plasma induzido acoplado	22

1.4.9 - Espectrometria de massa com plasma induzido acoplado associada a vaporização electrotérmica	23
1.4.10 - Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido acoplado.....	23
1.5 - Aspectos gerais sobre Espectrometria de Emissão Atómica com Plasma Induzido Acoplado (ICP-OES).....	25
Capítulo 2 Metodologias e Parâmetros Instrumentais	31
2.1 – Lavagem do material	33
2.2 – Preparação das soluções padrão	33
2.3 – Preparação das amostras	34
2.3.1 – Ensaio de recuperação.....	34
2.4 – Controlo de qualidade dos resultados	35
2.5 – Condições de operação do ICP-OES	35
Capítulo 3 Apresentação e Discussão dos Resultados	37
3.1 - Apresentação dos resultados	39
3.2 - Parâmetros utilizados na validação de métodos analíticos.....	41
3.2.1 – Validação do método	41
3.2.1.1 – Avaliação Indirecta.....	42
3.2.1.2 – Exactidão	60
3.3 – Análise de amostras de biodiesel.....	67
3.4 – Conclusões.....	69
Capítulo 4 Bibliografia	69
4.1 – Bibliografia.....	71
4.2 – Referências electrónicas	75
Anexos.....	77

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema da destilação fraccionada usada no processamento do petróleo [3].....	6
Figura 2: Redução das emissões de alguns compostos em função da percentagem de biodiesel que se usa.	8
Figura 3: Ciclo do carbono.	9
Figura 4: Reacção de transesterificação.	10
Figura 5: Constituintes de um ICP-OES (Charana, 2008).	26
Figura 6: Diagrama esquemático da torcha de um plasma induzido acoplado	26
Figura 7: Formação do plasma induzido acoplado (adaptado de Dean, 1997).....	27
Figura 8: Diferentes regiões do plasma com indicação das espécies de	27
Figura 9: Nebulizador e câmara de nebulização utilizado para amostras orgânicas, como é o caso do biodiesel.....	28
Figura 10: ICP-OES usado na elaboração deste trabalho.....	36
Figura 11: Curva de calibração obtida para o cálcio.	44

Índice de Tabelas

Tabela 1: Concentração para cada uma das soluções padrão preparadas.....	34
Tabela 2: Rectas de calibração obtidas para os diversos elementos em três dias de análise.	40
Tabela 3: Coeficiente de correlação obtidos para os diferentes elementos analisados.	41
Tabela 4: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do cálcio.....	42
Tabela 5: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o cálcio.	43
Tabela 6: Parâmetros da curva de calibração do cálcio.....	43
Tabela 7: Valores da sensibilidade obtidos para os metais analisados.....	45
Tabela 8: Desvio padrão do método (S_m) e coeficiente de variação (CV_m) para todos os elementos analisados.	46
Tabela 9: Limites analíticos para o cálcio.	47
Tabela 10: Limites analíticos para os elementos analisados.	48
Tabela 11: Intensidade do sinal para o padrão de cálcio de menor (P0) e de maior (P8) concentração.	49
Tabela 12: Valores de PG e F de Ficher para os diversos elementos analisados.	50
Tabela 13: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do cálcio... 50	
Tabela 14: Rectas de calibração pesada obtidas para os diversos elementos analisados. ..	51
Tabela 15: Valores de PG e valor do F de Ficher.....	52
Tabela 16: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o cálcio.....	54
Tabela 17: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o cálcio.....	54
Tabela 18: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o cálcio.....	54
Tabela 19: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o cálcio.....	55
Tabela 20: Valores de G mínimo e máximo para o padrão de concentração mais baixa para os elementos analisados.....	55
Tabela 21: Valores de G mínimo e máximo para o padrão de concentração mais alta para os elementos analisados.....	56
Tabela 22: Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade para o cálcio.....	57
Tabela 23: Repetibilidade para os elementos analisados.....	57

Tabela 24: Intensidade do sinal dos padrões P1 e P2 usados para a determinação da precisão intermédia do cálcio.	58
Tabela 25: Intensidade do sinal dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia do cálcio.	59
Tabela 26: Precisão intermédia para os diversos elementos analisados.	59
Tabela 27: Ensaio de recuperação para o cálcio nas amostras analisadas.	61
Tabela 28: Valores da recuperação obtidos para os vários elementos.	62
Tabela 29: Erro relativo para os padrões de calibração do cálcio.	63
Tabela 30: Valores da concentração do padrão P2 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o cálcio.	64
Tabela 31: Valores da concentração do padrão P5 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o cálcio.	64
Tabela 32: Valores da concentração do padrão P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o cálcio.	65
Tabela 33: Teste de hipóteses para os elementos analisados.	65
Tabela 34: Factores de desempenho Z-score obtidos para o cálcio.	66
Tabela 35: Concentração de cálcio em amostras de biodiesel.	67
Tabela 36: Concentração (em $\mu\text{g/Kg}$) dos elementos analisados nas várias amostras.	67
Tabela 37: Tabela Anova obtida a partir das concentrações dos elementos nas diferentes amostras.	68

Objectivo e estrutura da dissertação

Este trabalho tem como objectivo a implementação de um método analítico para a análise de metais e outros elementos em amostras de biodiesel pela técnica de espectrometria de emissão atómica com plasma induzido acoplado. Para isso procedeu-se à validação desse método através de uma avaliação directa e de uma avaliação indirecta. Esta validação foi feita para os seguintes elementos: alumínio, cálcio, cobre, ferro, potássio, magnésio, manganês, sódio, fósforo, chumbo, silício, vanádio e zinco. Após a validação do método, procedeu-se à sua implementação no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. No âmbito deste trabalho, foram analisadas amostras reais de biodiesel fornecidas.

Em termos de estrutura, esta dissertação está dividida em quatro capítulos:

- Capítulo 1 – Introdução;
- Capítulo 2 – Metodologias e Parâmetros Instrumentais;
- Capítulo 3 – Apresentação e Discussão dos Resultados;
- Capítulo 4 – Bibliografia.

Os anexos existentes neste trabalho são apresentados em CD.

Capítulo 1

Introdução

1.1 – Combustíveis

1.1.1 – Do petróleo à gasolina

1.1.2 – Biodiesel: uma alternativa aos derivados do petróleo

1.1.2.1 - Vantagens da utilização do biodiesel

1.1.2.2 - Produção de biodiesel

1.2 – Enquadramento legal para a concentração de elementos no biodiesel

1.3 – A Importância da análise de metais e outros elementos químicos no biodiesel

1.3.1 – Alumínio

1.3.2 – Cálcio

1.3.3 – Chumbo

1.3.4 – Cobre

1.3.5 – Ferro

1.3.6 – Fósforo

1.3.7 – Magnésio

1.3.8 – Manganês

1.3.9 – Potássio

1.3.10 – Silício

1.3.11 – Sódio

1.3.12 – Vanádio

1.3.13 – Zinco

1.4 – Técnicas analíticas usadas na determinação de metais em combustíveis

1.4.1 - Cromatografia líquida de alta resolução de fase reversa

1.4.2 - Fluorescência de Raio-X

1.4.3 - Espectrometria de absorção atômica com vapor frio

1.4.4 - Espectrometria de absorção atômica com atomização electrotérmica

1.4.5 - Espectrometria de absorção atômica com chama

1.4.6 - Espectrometria de emissão atômica com chama

1.4.7 - Espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio

1.4.8 - Espectrometria de massa com plasma induzido acoplado

1.4.9 - Espectrometria de massa com plasma induzido acoplado associada a vaporização electrotérmica

1.4.10 - Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido acoplado

1.5 - Aspectos gerais sobre Espectrometria de Emissão Atómica com Plasma Induzido Acoplado (ICP-OES)

1.1 – Combustíveis

Combustível é o nome dado a todo e qualquer material que seja capaz de produzir energia a partir da sua modificação física ou química. Uma propriedade importante do combustível é que a sua energia pode ser armazenada para só ser libertada quando for necessária, e a sua libertação é controlada de tal forma, que pode ser usada para produzir trabalho (Korn et al., 2007).

A energia tem um papel bastante importante no desenvolvimento mundial, não só para a indústria e para o comércio mas também para o bem-estar de todas as populações. Mas esta energia é proveniente, na sua grande maioria, de fontes não renováveis – os derivados do petróleo.

A sua utilização é causa directa de grandes danos para o ambiente e para a sociedade: destruição de ecossistemas, danos em bosques e aquíferos, doenças, redução da produtividade agrícola, corrosão de edifícios, monumentos e infra-estruturas, e chuva ácida. Outros efeitos indirectos relevantes são os acidentes em plataformas petrolíferas e os derramamentos de combustível. Um dos problemas ambientais mais graves resultante do uso de derivados do petróleo é o chamado efeito de estufa. O efeito de estufa é causado pela libertação de dióxido de carbono (CO_2) e por outros gases nocivos, como óxidos de azoto (NO_x), de enxofre (SO_x) e hidrocarbonetos (HC), para a atmosfera durante a queima de combustíveis. Para além do efeito de estufa, todos estes gases provocam também a formação de nevoeiro (smog) [1].

Muitas propostas têm sido feitas para que a dependência do petróleo diminua. Estas aparecem quer do sector privado quer dos governos de diversos países interessados nesta diminuição. Procuram alternativas renováveis e menos poluentes do que os derivados do petróleo.

1.1.1 – Do petróleo à gasolina

O petróleo é uma mistura complexa constituída predominantemente por hidrocarbonetos, principalmente as parafinas, os naftenos ou cicloalcanos, os aromáticos e compostos polares contendo enxofre, azoto e metais (Kirk, 1985; [2]). Pode apresentar-se na forma sólida, líquida ou gasosa, como asfalto, petróleo bruto, ou gás mas normalmente é uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa do que a água, com cheiro e coloração característicos (Kirk, 1985; [3]).

No que se refere aos metais, estes existem no petróleo em pequenas quantidades, nomeadamente o níquel (Ni) e o vanádio (V).

Nas refinarias o petróleo é submetido a uma transformação química (cracking catalítico) seguida de destilação fraccionada, representada na Figura 1, dando origem a uma gama alargada de produtos, que vão dos combustíveis como o diesel e a gasolina, aos lubrificantes e matérias primas para polímeros sintéticos [2].

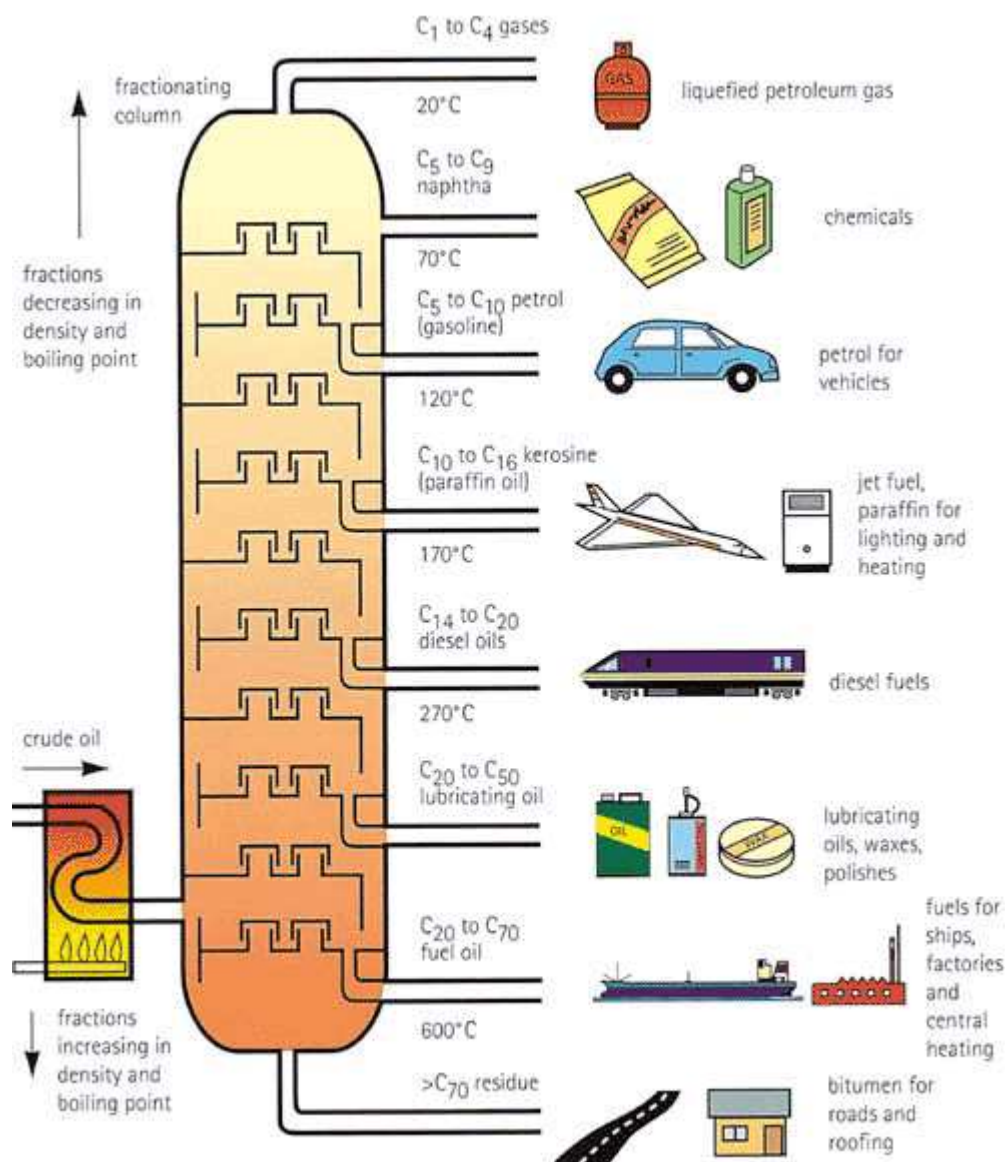


Figura 1: Esquema da destilação fraccionada usada no processamento do petróleo [3].

A gasolina é um dos principais produtos obtidos após a destilação do petróleo. É um líquido volátil constituído predominantemente por hidrocarbonetos, contendo entre quatro

e doze carbonos, alifáticos (como butano, pentano e o octano) e aromáticos (como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e possui, em pequenas concentrações, compostos de enxofre (sulfureto de hidrogénio ou tióis), compostos de azoto e compostos metálicos, provenientes do petróleo que lhe dá origem. Alguns destes compostos são corrosivos podem causar danos no equipamento de refinação. Além disso, muitos compostos de enxofre presentes no petróleo bruto envenenam o catalisador do processo de refinação (Kirk, 1985).

1.1.2 – Biodiesel: uma alternativa aos derivados do petróleo

Os biocombustíveis deverão exercer um papel com relevância elevada no futuro, nomeadamente a nível ambiental, devido ao elevado preço do petróleo no mercado internacional e pela incerteza na oferta de combustíveis fósseis a médio e longo prazo.

Por este facto, nas últimas décadas a utilização de combustíveis renováveis tem aumentado. Este crescimento é motivado por factores económicos, sociais e ambientais, pois a procura de derivados do petróleo tem aumentado a cada ano que passa (Pescara, 2008).

Biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e não tóxico, isento de enxofre e compostos aromáticos. É descrito como um substituto natural para o diesel proveniente do petróleo. Melhora as condições ambientais e contribui para uma certa sustentabilidade energética. O seu transporte é mais fácil e seguro pois o ponto de ebulição é mais elevado do que o do diesel proveniente do petróleo (ponto de ebulição do biodiesel é 150°C enquanto que o do diesel é 70°C) (Edlund et al., 2002). O biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado com diesel fóssil em quaisquer proporções.

Mundialmente passou-se a adoptar uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração de biodiesel na mistura. Assim, o combustível BXX é um produto com uma XX percentagem em volume de biodiesel na mistura. Por exemplo, B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente [4].

1.1.2.1 - Vantagens da utilização do biodiesel

A utilização de biodiesel, face à utilização de outro tipo de combustíveis, apresenta diversas vantagens, tal como, a redução de emissões poluentes, como SO_x e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, contribui para a redução da emissão de gases que

provocam o efeito de estufa e apresenta baixo risco de explosão (ponto de ebulição 150°C), o que facilita o transporte e o armazenamento, devido às suas características lubrificantes. O biodiesel aumenta o tempo de vida do motor dos veículos e por fim, é uma fonte de energia renovável, que contribui positivamente para a redução de combustíveis fósseis e decompõe-se facilmente por via biológica em caso de acidente.

Na figura 2, abaixo apresentada, podemos observar a redução das emissões de determinados compostos pela utilização de biodiesel. Pode observar-se pela figura 2 que, quanto maior for a percentagem de biodiesel utilizada, menor serão as emissões de poluentes libertados para o meio ambiente, nomeadamente de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado.

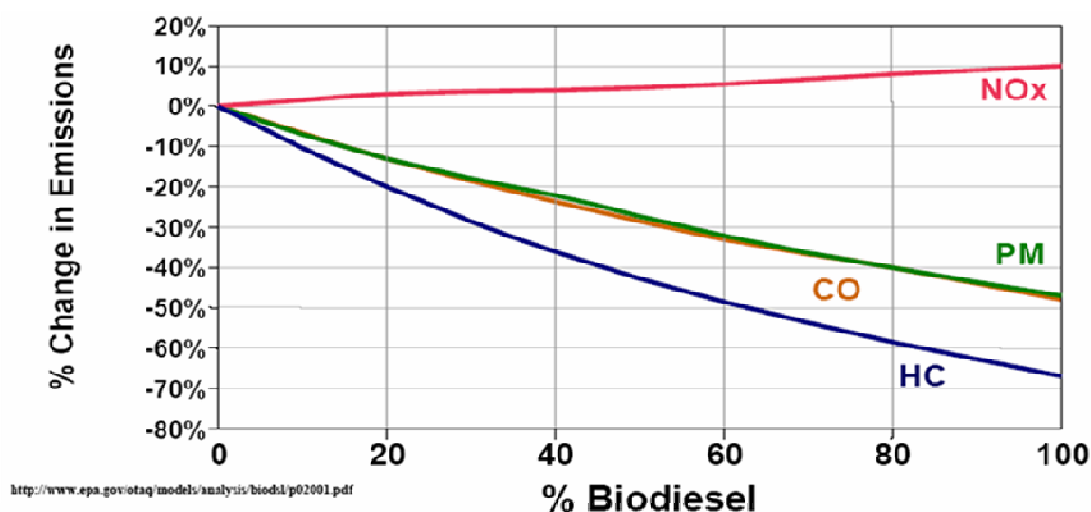


Figura 2: Redução das emissões de alguns compostos em função da percentagem de biodiesel que se usa.

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo apresenta um impacto significativo na qualidade do meio ambiente. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis. A poluição do ar das grandes cidades é, provavelmente, o impacto mais visível da queima dos derivados de petróleo [5].

O biodiesel permite que se estabeleça um ciclo de carbono, como se pode ver na figura 3, no qual o CO₂ é absorvido quando a planta cresce e é libertado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor [5].



Figura 3: Ciclo do carbono.

A combustão de biodiesel produz baixas emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de azoto (NO_x) quando comparada com a combustão de derivados do petróleo. Além disso, considerando o ciclo do carbono (figura 3), o dióxido de carbono (CO_2), um dos principais gases causadores do efeito de estufa, quando emitido pela combustão de biodiesel é fixado pelas plantas e posteriormente usado para produção do mesmo, não contribuindo assim para o efeito de estufa (Chaves et al., 2008). Muito significativa é também a redução nos gases de enxofre (causadores das chuvas ácidas), uma vez que o biodiesel não deve conter este elemento na sua constituição [4].

1.1.2.2 - Produção de biodiesel

O biodiesel é produzido através da reacção de transesterificação entre triacilglicerídeos, proveniente de óleos vegetais de soja, colza, palma, algodão, girassol, entre outros, ou de ácidos gordos animais, e um álcool (metanol ou etanol), como se pode ver na figura 4. Os óleos e as gorduras são misturas compostas essencialmente por ésteres de ácidos gordos e glicerol e são conhecidos por triglicerídeos ou triacilglicerídeos. São encontrados nos seres vivos e, durante os processos de extracção e armazenamento, estes são hidrolisados libertando os ácidos gordos e o glicerol (Suarez & Meneghetti, 2007).

Após a reacção de transesterificação obtém-se ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel). Por vezes adiciona-se hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio

(KOH) que funciona como catalisador (Chaves et al., 2008), tal como pode ser observado na figura 4.

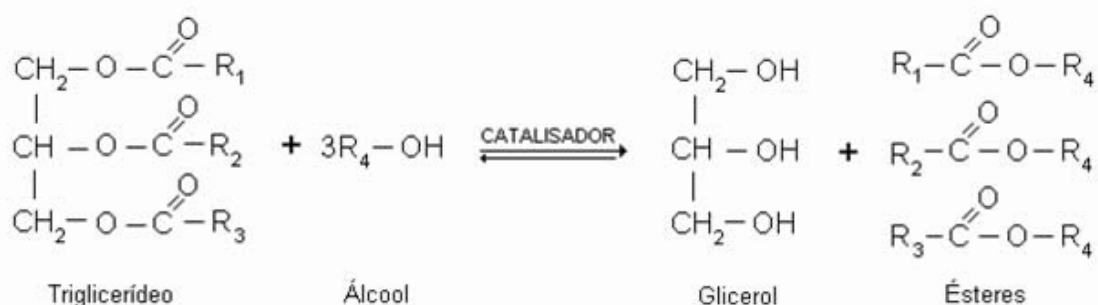


Figura 4: Reacção de transesterificação.

A contaminação por metais, no biodiesel, pode surgir da sua matéria-prima ou pode ser introduzida no processo da sua produção.

A quantificação de elementos metálicos em biodiesel é de grande importância pois, a presença de alguns metais, mesmo em baixas concentrações ($\mu\text{g/g}$), pode afectar o desempenho dos motores, diminuir a estabilidade oxidativa do biodiesel, causar problemas de corrosão, envenenamento de catalisadores e indicar possíveis contaminações durante o transporte (Souza et al., 2008).

1.2 – Enquadramento legal para a concentração de elementos no biodiesel

Segundo a norma europeia EN 14214 o valor máximo admissível para a concentração de fósforo no biodiesel é de $10,0 \mu\text{g/g}$. Para os metais alcalinos sódio e potássio a soma das suas concentrações não pode ultrapassar o valor máximo admissível que é $5,0 \mu\text{g/g}$, bem como a soma das concentrações dos metais alcalino-terrosos magnésio e cálcio. Para o ferro, o seu valor máximo de concentração admissível no biodiesel é de $20,0 \mu\text{g/g}$.

1.3 – Importância da análise de metais e outros elementos no biodiesel

Todas as formas de vida são afectadas pela presença de metais dependendo da dose e da forma química. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até ao ser humano, mas eles são necessários em baixas

concentrações e podem danificar os sistemas biológicos, se estiverem em concentrações elevadas.

Os metais podem ser classificados em:

1. Elementos essenciais: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio;
2. Micro-contaminantes ambientais: arsénico, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio;
3. Elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: crómio, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel.

Os efeitos tóxicos dos metais sempre foram considerados como eventos de curto prazo, agudos e evidentes. Geralmente, os efeitos observados a médio e longo prazo são difíceis de serem distinguidos e perdem em especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre diversos agentes químicos [7].

A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afectando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos e as membranas celulares.

Tal como muitos metais não essenciais, que podem ser perigosos para os ecossistemas, mesmo em pequenas concentrações, alguns metais essenciais também podem ser tóxicos, quando estão presentes em elevadas concentrações.

Alguns metais sofrem o processo de bioacumulação no organismo dos seres vivos, isto é, são absorvidos e retidos, o organismo não consegue desenvolver mecanismos de eliminação destas substâncias. Pode ser de uma forma directa através do ambiente que os envolve (bioconcentração) e/ou indirectamente a partir da alimentação (biomagnificação). À medida que se sobe no nível trófico, maior será a quantidade de contaminantes acumulados no ser vivo, uma vez que este, para além dos compostos que o seu organismo já absorveu, vai ainda concentrar os que provêm da sua alimentação diária. Verifica-se que nos animais predadores os valores da concentração de elementos contaminantes são mais elevados do que nos animais a partir dos quais estes se alimentam (Geraldes, 2003/04).

A determinação de metais no biodiesel é importante, pois estes podem promover a decomposição do combustível e/ou a corrosão de motores (Chaves et al., 2008), além de provocarem problemas a nível ambiental (emissão de partículas metálicas que podem ser bioacumuladas).

De seguida apresentam-se os principais problemas, quer para o ambiente quer para a saúde pública, devidos à presença de certos metais no biodiesel.

1.3.1 – Alumínio

O alumínio é um elemento importante para a formação da matriz óssea e mineralização, sendo responsável pelo metabolismo do cálcio (Santana, 2008). Interage com outros elementos como cálcio, flúor, ferro, magnésio, fósforo e estrôncio, e quando ingerido em excesso pode reduzir as suas absorções. Tem sido detectado nos neurónios de pacientes com doença de Alzheimer. Vários estudos epidemiológicos têm demonstrado uma associação entre a concentração de alumínio na água potável e o risco de doença de Alzheimer (Miranda, 2008). Em concentrações elevadas provoca intoxicações agudas a pessoas com insuficiência renal que não conseguem excretar este elemento. Apesar de ser tóxico, uma grande parte do alumínio presente no organismo é facilmente eliminada (Santana, 2008).

1.3.2 – Cálcio

Este elemento é um metal alcalino-terroso, muito reactivo, abundante na crosta terrestre. É essencial para os seres vivos, sendo o componente maioritário dos ossos e dos dentes. Desempenha funções vitais na actividade cardíaca, na coagulação sanguínea, na contracção muscular e na transmissão nervosa (Charana, 2008). A quantificação deste metal no biodiesel é necessária devido à sua capacidade de formar compostos indesejáveis que danificam o motor dos veículos, como por exemplo corrosão e entupimento (Edlund et al., 2002).

1.3.3 – Chumbo

Os compostos de chumbo são absorvidos por via respiratória e cutânea. Os efeitos adversos provocados por este metal são bastante mais graves do que os de outros contaminantes ambientais. O chumbo é um metal nocivo, bastante crítico para os rins, para o sistema nervoso central, para a medula óssea e também para o sangue. O chumbo interfere nos processos genéticos, provoca alterações em algumas enzimas, afectando o desenvolvimento neuro-comportamental e produz alterações na estabilidade da cromatina, inibindo a reparação do DNA e agindo como promotor do cancro [6]. É muito tóxico para a maioria das plantas e é um veneno cumulativo nos mamíferos. Afecta praticamente todos os órgãos (principalmente o fígado e os rins) e sistemas (nervoso central, cardiovascular, reprodutor masculino e feminino) do corpo humano (Santana, 2008).

Os sintomas observados pelo excesso de chumbo no organismo são diversos, alterações sensoriais, perceptivas e psicomotoras, anemia, fadiga, dor de cabeça, insónias, perdas de memória, alucinações, dores musculares, cólicas, desconforto gástrico, diarreia,

alterações no sistema cardiovascular, convulsões, arteriosclerose precoce com alterações cérebro-vasculares, hipertensão, paralisias e coma [6]. Em concentrações elevadas pode mesmo levar à morte.

1.3.4 – Cobre

O cobre é um micronutriente essencial que participa em várias funções fisiológicas nos organismos, integrando a estrutura de algumas proteínas e enzimas que participam na defesa do organismo contra a acção de radicais livres e na respiração celular, além de actuar como co-fator enzimático (Santana, 2008). É um elemento altamente tóxico para invertebrados, muito tóxico para as plantas, e moderadamente tóxico para os mamíferos. A toxicidade crónica do cobre ocorre principalmente em portadores de insuficiência renal que façam hemodiálise. Manifesta-se por disfunção e lesão hepatocelular (Santana, 2008).

A quantificação deste metal no biodiesel é necessária devido à sua capacidade de formar compostos indesejáveis que danificam o motor dos veículos (Souza et al., 2008).

1.3.5 – Ferro

O ferro exerce a função como elemento estrutural do grupo heme na hemoglobina, proteína responsável pelo transporte de oxigénio (O_2) e do dióxido de carbono (CO_2) no sangue (Santana, 2008). A deficiência nutricional deste metal conduz a anemia, enquanto que o seu excesso é relativamente tóxico, tendo efeitos mutagénicos, nefrotóxicos e carcinogénicos (Charana, 2008). Concentrações elevadas de ferro no organismo ocasionam a hemocromatose (doentes que se caracterizam por pigmentação amarelada na pele) lesão pancreática com diabetes, cirrose hepática e incidência elevada de carcinoma hepático (Santana, 2008). A quantificação deste metal no biodiesel assume uma importância elevada, devido à sua capacidade de formar compostos indesejáveis que danificam o motor dos veículos (Souza et al., 2008).

1.3.6 – Fósforo

O fósforo tem um papel estrutural ao nível da célula, principalmente nos fosfolípidos, constituintes das membranas celulares. Participa em numerosas actividades enzimáticas, e sobretudo, tem um papel fundamental para a célula como fonte de energia sob a forma de ATP (adenosina trifosfato). É graças ao fósforo que a célula pode dispor de reservas de energia. Uma concentração elevada deste metal causa uma mobilização exagerada do cálcio nos ossos, com aumento dos riscos de osteoporose nas mulheres na fase de menopausa [7]. A análise deste elemento em amostras de biodiesel é importante

pois o fósforo pode afectar as propriedades do combustível e formar compostos indesejáveis que danificam o motor dos veículos (Santos et al., 2007; Souza et al., 2008).

1.3.7 – Magnésio

O papel fisiológico do magnésio é importante pois este intervém na regulação da actividade de inúmeras reacções enzimáticas; intervém, igualmente, na duplicação dos ácidos nucleicos, na excitabilidade neural e na transmissão de influxo nervoso agindo sobre as trocas iónicas da membrana celular. A nível do sistema cardiovascular, ele é um opositor do cálcio. A quantificação deste metal no biodiesel é necessária devido à sua capacidade de formar compostos indesejáveis que danificam o motor dos veículos (Edlund et al., 2002).

1.3.8 – Manganês

O manganês é um metal essencial para os seres vivos, desempenhando várias funções biológicas importantes. Está presente nos fluidos celulares, sendo essencial para o bom funcionamento de várias enzimas (Charana, 2008). Está associado à formação do tecido conjuntivo e ósseo, crescimento e reprodução e metabolismo de lípidos e hidratos de carbono (Santana, 2008). As exposições mais significativas ocorrem através dos fumos e poeiras de manganês. O trato respiratório é a principal via de penetração e absorção deste metal [6]. O excesso de manganês acumula-se essencialmente no fígado e no sistema nervoso central. Os sintomas dos danos provocados pelo manganês podem ser divididos em três etapas: 1ª - sub-clínico (distúrbios do sono, dores musculares, excitabilidade mental e movimentos desajeitados); 2ª - início da fase clínica (transtorno da marcha, dificuldade na fala, reflexos exagerados e tremor), e 3ª - clínico (psicose maníaco-depressiva e síndrome de Parkinson). Além dos efeitos neurotóxicos, há maior incidência de bronquite aguda, asma brônquica e pneumonia [6]. A quantificação deste metal no biodiesel é necessária devido à sua capacidade de formar compostos indesejáveis que danificam o motor dos veículos (Souza et al., 2008).

1.3.9 – Potássio

O potássio, em oposição ao sódio, é o principal catião intracelular que contribui para o metabolismo e para a síntese das proteínas e do glicogénio. Tem um papel importante na excitabilidade neuromuscular e na regulação do teor de água no organismo. O líquido intracelular contém mais de 90% do potássio do corpo humano. O potássio no plasma sanguíneo representa uma parte ínfima do potássio total. As necessidades de potássio são

maiores no período de crescimento, fora dele são mínimas e cobertas pela alimentação corrente. A quantificação deste elemento em amostras de biodiesel é bastante importante devido ao facto de ser utilizado hidróxido de potássio como catalisador no processo de produção deste combustível. Pode estar presente sob a forma de sabões solúveis e pode contribuir para o desgaste das peças do motor, como por exemplo, injector, bomba do combustível e pistão (Chaves et al., 2008).

1.3.10 – Silício

O silício revelou-se necessário para a formação dos ossos, da cartilagem e do tecido conjuntivo. O silício é necessário no crescimento de certos microorganismos (bactérias), das plantas unicelulares, vegetais, animais e homem. Os animais sujeitos a uma alimentação pobre em silício apresentam má formação óssea e das cartilagens com modificações bioquímicas dos seus componentes [6].

1.3.11 – Sódio

É essencial para os seres vivos estando presente nos fluidos celulares, e tendo um papel importante no equilíbrio osmótico nas funções enzimáticas e na estabilidade de estruturas celulares, mas pode ser tóxico quando em concentrações elevadas. Doses excessivas de sódio provocam vômitos, doenças cardíacas, problemas gastrointestinais e complicações em doentes renais (Charana, 2008). A quantificação deste elemento em amostras de biodiesel é bastante importante devido ao facto de ser utilizado hidróxido de sódio como catalisador no processo de produção de biodiesel. Pode estar presente sob a forma de sabões solúveis e pode contribuir para o desgaste das peças do motor, como por exemplo, injector, bomba do combustível e/ou pistão (Chaves et al., 2008).

1.3.12 – Vanádio

O vanádio é um elemento essencial em concentrações diminutas. Apesar de ser muito eficaz em controlar concentrações elevadas de glicose no sangue, a toxicidade do vanádio pode limitar o seu papel como agente terapêutico no tratamento da *diabetes mellitus*. O excesso de vanádio no organismo resulta principalmente na irritação do sistema respiratório, mas também está associado a desordens neurológicas características da doença de Alzheimer (Santana, 2008). Sinais de toxicidade de vanádio variam tanto em espécie quanto em dosagem. Alguns dos sinais mais consistentes de excesso de vanádio no organismo incluem crescimento diminuído: se o vanádio estiver presente na forma orgânica pode provocar diarreia, ingestão alimentar diminuída e até mesmo a morte. Os

sinais de ingestão excessiva de vanádio em humanos incluem distúrbios gastrointestinais e coloração verde na língua. A toxicidade normalmente ocorre como resultado de exposição industrial de altos níveis de vanádio transportado pelo ar. Verificou-se que o vanádio é acumulado nas células hepáticas e cardíacas induzindo alterações na peroxidação lipídica e nos marcadores de stress oxidativo [8].

1.3.13 – Zinco

O zinco é um elemento metálico de extrema importância para as funções biológicas dos seres vivos desde que esteja dentro das concentrações recomendadas diariamente. Participa em reacções que envolvem a síntese ou a degradação de metabolitos, tais como: hidratos de carbono, lípidos, proteínas e ácidos nucleicos (Santana, 2008; Silva, 2006). Altas concentrações deste metal podem tornar-se perigosas para a saúde dos seres vivos. Existem 2 tipos de toxicidade associada ao zinco: 1) Toxicidade aguda – como consequência da ingestão de doses acima dos 5 g, que resulta num paladar metálico, náuseas e diversas perturbações gástricas; 2) Toxicidade crónica – como consequência do consumo prolongado de quantidades moderadamente altas, o que resulta num aumento do risco de doença coronária devido a um aumento da concentração de lipoproteínas de baixa densidade e redução da concentração de lipoproteínas de alta densidade no plasma. Interação antagónica entre zinco e cobre pode resultar na deficiência de cobre e em anemia (Silva, 2006). O excesso de zinco no organismo também pode provocar distúrbios no sistema nervoso central (Santana, 2008).

1.4 – Técnicas analíticas usadas na determinação de metais e outros elementos em combustíveis

A concentração de metais nos combustíveis é geralmente baixa, por isso a sua determinação exige técnicas analíticas sensíveis (Korn et al., 2007). O desenvolvimento dessas técnicas é consequentemente dirigido por interesses ambientais e económicos. No entanto, associam-se a este tipo de amostras vários problemas devido à sua complexidade e à natureza orgânica da matriz das amostras (Korn et al., 2007).

Dependendo da técnica que se pretende usar para a determinação de metais em combustíveis, as amostras poderão, ou não, ter que sofrer um pré-tratamento antes de serem analisadas. Esta etapa é provavelmente o ponto mais crítico neste tipo de análise e consiste na submissão da amostra a um procedimento no qual a amostra se torna mais

apropriada para a análise. É nesta etapa da análise que ocorrem a maioria dos erros, que se gasta mais tempo e que os custos são maiores (Korn et al., 2007).

Hoje em dia a determinação de metais em combustíveis pode ser efectuada utilizando variadíssimas técnicas analíticas como cromatografia líquida de alta resolução de fase reversa (HPLC - fase reversa) (Amoli et al., 2006), espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de absorção atômica de vapor frio (CV-AAS) (Brandão et al., 2005) espectrometria de absorção atômica com atomização electrotérmica (ET-AAS), espectrometria de massa com plasma induzido acoplado (ICP-MS), espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio (CV-AFS). A espectrometria de emissão atômica de chama (F-AES), a espectrometria de absorção atômica de chama (F-AAS) e a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido acoplado (ICP-OES) também são técnicas utilizadas para a determinação de metais e outros elementos em amostras de combustível. A geração química de vapor (CVG) combinada com a espectrometria de absorção atômica ou com a espectrometria de fluorescência atômica (AFS) é uma das técnicas disponíveis com maior sensibilidade, mas é limitada a alguns analitos e exige a destruição completa da matriz orgânica.

Técnicas como o raio-X, a espectrometria de fluorescência e a espectrofotometria são usadas com menor frequência (Korn et al., 2007).

Referem-se seguidamente alguns exemplos encontrados na literatura para efectuar a quantificação de metais em combustíveis.

1.4.1 - Cromatografia líquida de alta resolução de fase reversa

A cromatografia líquida de alta resolução é uma técnica que usa pressões elevadas para forçar a passagem do solvente através de colunas fechadas que contêm partículas muito finas capazes de proporcionar separações muito eficientes (Harris, 2003).

Segundo Amoli et al. (2006), para quantificar metais em quantidades vestigiais, como vanádio, níquel ferro e cobre nos combustíveis utiliza-se uma coluna de fase reversa C18 pequena (10 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e 5 µm de diâmetro das partículas) para alcançar uma análise rápida dos elementos a pesquisar. Para cada elemento, preparam-se soluções padrão contendo os cátions de interesse (Amoli et al., 2006). O solvente usado é metanol/água. O comprimento de onda do detector é fixado em 347nm.

Os métodos cromatográficos usando uma coluna curta são satisfatórios para a análise rotineira de iões metálicos em petróleo ou seus derivados. Usando este método é possível

medir a quantidade de metais neste tipo de amostras num período de um tempo muito curto, inferior a 5 minutos (Amoli et al., 2006).

1.4.2 - Fluorescência de Raio-X

A energia dispersiva da fluorescência raio-X (EDXRF) é uma técnica instrumental com resolução espectral suficiente para a determinação simultânea de vários metais. Além disso, métodos analíticos envolvendo EDXRF, não requerem que a amostra seja sujeita a tratamentos drásticos ou demorados, tais como ácidos concentrados, aquecimentos demorados ou diluição em solventes orgânicos. No entanto, a aplicação de um procedimento de pré-concentração é uma etapa essencial na determinação de metais em quantidades vestigiais por esta técnica porque a sua sensibilidade não é suficiente para a análise vestigial (Teixeira et al., 2007).

A metodologia de pré-concentração envolve a destilação da amostra seguida de passagem e secagem do resíduo obtido por papel de filtro.

Para a determinação de cobre e ferro, em simultâneo, em amostras de gasolina por fluorescência raio-X, Teixeira et al., (2007) aconselham o uso de um espectrómetro de fluorescência raio-X dispersiva equipado com tubo de ródio e um detector semi-condutor de silício-lítio.

O procedimento proposto por Teixeira et al., (2007) consiste na destilação de 100 ml de amostra de gasolina seguida de medição do volume do resíduo no frasco de destilação. Os discos de papel de filtro são adaptados às células de EDXRF, e uma pequena amostra do resíduo obtido da destilação é passado pelo disco de papel para formar um filme fino e uniforme e produzir uma interface homogénea e reproduzível para o instrumento de XRF (Teixeira et al., 2007).

1.4.3 - Espectrometria de absorção atómica com vapor frio

A determinação de mercúrio em combustíveis pode ser efectuada por espectrometria de absorção atómica de vapor frio (CV-AAS), depois da redução directa com NaBH_4 . Após a redução, o vapor de mercúrio gerado no balão de reacção é transportado para uma solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$, a fim de evitar o envenenamento da amálgama de ouro-platina (Au-Pt) pelos vapores dos combustíveis. Nesta técnica o azoto é usado como gás de remoção e de transporte.

Para efectuar esta técnica é necessário um espectrómetro de absorção atómica equipado com corrector de fundo de deutério, uma lâmpada de cátodo oco de mercúrio e ajustar o comprimento de onda a 253,7 nm.

O procedimento típico, segundo Brandão et al., (2005) é o seguinte: a amostra, como micro-emulsão, é adicionada a um balão de reacção e faz-se passar por este balão um fluxo de azoto. A solução redutora de NaBH_4 é introduzida no balão de reacção sob continua agitação usando uma bomba peristáltica e o mercúrio no estado fundamental é levado para a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$. A solução redutora de SnCl_2 é adicionada ao balão e a mistura é agitada. O mercúrio no estado fundamental é transitado para o sistema de amálgama, pré-concentrado na rede de Au-Pt e, depois de sofrer dessorção térmica, é transportado para uma célula de absorção de um espectrómetro (Brandão et al., 2005).

Outro procedimento de preparação da amostra pode ser usado com esta técnica. Mistura-se o combustível com uma solução de BrCl agitando. Depois de se verificar a separação completa das fases, retira-se a fase aquosa e dilui-se com água ultra pura. Transfere-se a amostra para um balão de reacção e adiciona-se solução de NaBH_4 a 2% (m/V). O mercúrio formado, no estado fundamental, é levado para uma armadilha de Au-Pt, depois é libertado termicamente e por fim é transportada para a célula de absorção (Brandão et al., 2005).

1.4.4 - Espectrometria de absorção atómica com atomização electrotérmica

A espectrometria de absorção atómica com atomização electrotérmica (ET-AAS) pode ser usada para a determinação de metais em fracções de petróleo e destilados. Para isso usa-se uma solução com três componentes (água-propanol-queroseno) que diminui a instabilidade dos produtos petrolíferos.

O procedimento seguidamente descrito baseia-se no artigo de Anselmi et al., (2002), e refere-se à determinação de cádmio, crómio, cobre, chumbo e níquel em amostras de gasolina e de diesel. Nesta técnica podem ser injectados grandes volumes de amostra e não são precisos modificadores químicos para "apanhar" os elementos voláteis na superfície do tubo de grafite antes da atomização. A utilização do forno na análise de soluções orgânicas permite que possam ser injectados directamente no mesmo até 100 μl de amostra. O espectrómetro de absorção atómica apenas analisa um elemento de cada vez.

As soluções de calibração são obtidas por diluição de um padrão multi-elementar em óleo Conostan S21 em n-hexano (m/m). As amostras são analisadas directamente, sem nenhum pré-tratamento ou diluição num solvente, a menos que o conteúdo do elemento a pesquisar seja alto. A temperatura da etapa de vaporização é escolhida de acordo com o tipo de amostra, enquanto que a temperatura de pirólise e de atomização é optimizada de acordo com cada elemento.

A espectrometria de absorção atômica com atomização electrotérmica pode ser usada com uma metodologia diferente da descrita anteriormente como nos indica Ozcan & Akman, (2005). Assim, prepara-se uma mistura homogénea de gasolina-etanol-água numa fase única para efectuar a calibração com padrões aquosos e para diminuir as dificuldades de pipetar a gasolina. É aplicado o método de calibração por adição padrão para determinar cobre, chumbo e cobalto na gasolina por espectrometria de absorção atômica com atomização electrotérmica. O azoto é usado como gás de limpeza e transporte. Cada amostra é preparada misturando gasolina com água e ácido nítrico concentrado. Segue-se a adição de soluções padrão aquosas e o volume é completado com etanol 96% até aos 10 ml (Ozcan & Akman, 2005).

1.4.5 - Espectrometria de absorção atômica com chama

A espectrometria de absorção atômica com chama (F-AAS) é muito usada, embora a introdução directa de amostras de combustível possa fazer a chama ficar excessivamente rica em combustível e instável (Roldan et al., 2005). Esta técnica analítica é utilizada para a determinação de ferro, cobre, níquel e zinco em amostras de gasolina, segundo Roldan et al., (2005).

A pré-concentração da amostra pode ser feita utilizando soluções de etanol. É usada uma coluna de vidro com 8 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro interno, empacotada com sílica modificada com 2-aminotiazol (SiAT). Inicialmente a coluna é lavada com etanol, depois fazem-se passar pela coluna soluções dos metais a analisar, as quais são passados pela coluna com um fluxo de 1,5 mL/min. Posteriormente a coluna é lavada com etanol, água de-ionizada e o metal é então eluído com uma solução de ácido clorídrico. Todas as fracções obtidas durante a eluição são recolhidas separadamente e analisadas por espectrometria de absorção atômica de chama (Roldan et al., 2005).

Segundo o ASTM (American Standard Test Methods) a espectrometria de absorção atômica com chama pode ser utilizada para a determinação de alguns metais no petróleo e em combustíveis residuais. São propostos dois métodos, um em que a decomposição da amostra a analisar é feita com ácido para determinar níquel, vanádio e ferro, o outro em que a amostra é diluída com um solvente orgânico e determina-se níquel, vanádio e sódio. No primeiro método a amostra é decomposta com ácido sulfúrico. O carbono residual é queimado numa mufla e os resíduos inorgânicos são digeridos em ácido nítrico diluído. É utilizado um espectrómetro de absorção atômica com chama de óxido nitroso/acetileno

para o vanádio e chama de ar/acetileno para o níquel e o ferro. No segundo método usa-se um espectrómetro de absorção atômica com chama de óxido nitroso/acetileno para a determinação de vanádio e chama de ar/acetileno para a determinação de níquel e sódio. A amostra é diluída com um solvente orgânico para dar uma solução com 5% (m/m) ou 20% (m/m) de amostra. A solução teste é nebulizada no espectrómetro (ASTM D 5863-00a, 2005).

A Universal Oil Products Company (UOP) também propõe um método para a determinação de ferro, níquel, vanádio, cobre, sódio e potássio em produtos derivados do petróleo, incluindo a gasolina, por espectrometria de absorção atômica com chama. Neste método faz-se um pré-tratamento da amostra o qual consiste na digestão com ácido sulfúrico e na oxidação do resíduo num forno (Korn et al., 2007). Para a determinação de vanádio no petróleo por esta técnica a UOP propõe dois métodos diferentes. Um é baseado na preparação de uma micro-emulsão da amostra que é injectada directamente no tubo de grafite, o outro utiliza a digestão da amostra com ácido sulfúrico, ácido nítrico e peróxido de hidrogénio. Na preparação da micro-emulsão usam-se cerca de 0,1 g de amostra que são dissolvidos em xileno para reduzir a viscosidade. Em seguida é adicionado ácido nítrico e a mistura é colocada num banho ultra-sónico. Posteriormente adiciona-se água e um agente complexante e completa-se o volume de 10,0 mL com propanol. No processo de digestão da amostra é adicionado a esta ácido sulfúrico concentrado. Esta mistura é aquecida e posteriormente adiciona-se ácido nítrico concentrado, mantendo o aquecimento. Por fim adiciona-se peróxido de hidrogénio para uma digestão completa. A mistura obtida é arrefecida à temperatura ambiente e diluída com água ultra-pura (Amorim et al., 2007).

1.4.6 - Espectrometria de emissão atômica com chama

Um método para a determinação de sódio e potássio em biodiesel proveniente de diferentes vegetais é proposto por Chaves et al., (2008). Neste trabalho são combinadas as vantagens da espectrometria de emissão atômica com chama com a simplicidade da preparação da amostra por microemulsão e calibração usando padrões aquosos.

As microemulsões são preparadas em frascos de polipropileno de 15 mL, através da mistura de 0,5g de biodiesel, solução aquosa de ácida (100 µL de ácido clorídrico, 0,4 mL de solução 5% m/v de cézio) e perfazendo o volume com *n*-propanol, permitindo assim o uso de padrões inorgânicos para a calibração.

A chama é constituída por uma mistura de ar 10,0 L/min e acetileno 3,0 L/min (Chaves et al., 2008).

1.4.7 - Espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio

Para a determinação de mercúrio em amostras de petróleos ou seus derivados pode usar-se um método que se baseia na preparação da amostra por extracção/oxidação, e espectrometria de fluorescência atômica de vapor (CV-AFS) com pré-concentração em amálgama de ouro tal como indica Liang et al., (1996).

Inicialmente pipeta-se a amostra para um balão que contenha BrCl. Para obter uma melhor separação das fases, a diferença entre o volume de amostra e o de reagente de extracção deve ser grande. Depois de juntar a amostra com BrCl tapa-se o balão imediatamente e agita-se. Quando as duas fases estiverem claramente separadas, pipeta-se a solução aquosa para o recipiente da reacção para redução através do SnCl₂. O mercúrio na fase elementar é removido por uma corrente gasosa e recolhido numa amálgama de ouro. Após libertação térmica o mercúrio, no estado fundamental, é detectado por CV-AFS (Liang et al., 1996).

1.4.8 - Espectrometria de massa com plasma induzido acoplado

Mais recentemente, tem sido aplicada a espectrometria de massa com plasma induzido acoplado (ICP-MS) para a determinação de metais em quantidades vestigiais em óleos e derivados. Esta técnica tem algumas vantagens, como por exemplo baixo o limite de detecção, capacidade para medir a razão entre os isótopos e poder analisar vários elementos ao mesmo tempo.

De acordo com Bettinelli et al., (1995) a determinação de metais em concentrações vestigiais em combustíveis pode ser feita por espectrometria de massa com plasma induzido acoplado (ICP-MS) depois de uma solubilização ácida da amostra em forno de microondas. As amostras são preparadas do seguinte modo: pesa-se a amostra, adiciona-se ácido nítrico e peróxido de hidrogénio. As soluções após sofrerem digestão são diluídas com água de-ionizada. Todos os analitos são determinados nesta solução excepto o níquel e o vanádio. A determinação destes dois últimos elementos é executada depois da diluição da amostra em xileno (1+9) e aplicação de um tratamento térmico.

Outra forma de tratamento das amostras de combustíveis antes da sua análise é a descrita por Liang et al., (1996). Assim, pipeta-se a amostra para um balão que contenha BrCl - solução oxidante. Para obter uma melhor separação das fases, a diferença entre o volume de amostra e o de reagente de extracção deve ser grande. Depois de juntar a

amostra com BrCl tapa-se o balão imediatamente e agita-se (Liang et al., 1996). Quando as duas fases estiverem claramente separadas, pipeta-se 2,0 mL de solução aquosa para um recipiente para posteriormente ser analisada por ICP-MS.

1.4.9 - Espectrometria de massa com plasma induzido acoplado associada a vaporização electrotérmica

A espectrometria de massa com plasma induzido acoplado é uma técnica multi-elementar com alta sensibilidade que pode ter acoplado um vaporizador electrotérmico (ETV-ICP-MS). Neste método utiliza-se calibração com padrões aquosos para a determinação de cádmio, cobre, ferro, chumbo e tálio. A preparação da amostra tem algumas vantagens face à análise directa de amostras orgânicas, tal como a possibilidade de usar padrões aquosos e a redução do poder corrosivo da amostra.

As amostras são tratadas sob a forma de emulsões, as quais são preparadas em balões contendo uma mistura de gasolina com ácido nítrico concentrado. Posteriormente adiciona-se surfactante (Triton X-100) e o volume é ajustado com água sob condições de agitação vagarosa e contínua. O balão é então colocado num banho de ultra-sons durante 10 minutos. As emulsões são estáveis por poucos minutos mas são facilmente reconstituídas por agitação. A programação da temperatura do vaporizador electrotérmico (ETV) é optimizada tendo em atenção as temperaturas de pirólise e a vaporização, e a taxa do fluxo interno de gás na presença ou ausência de um modificador (Saint’Pierre et al., 2004).

1.4.10 - Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido acoplado

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido acoplado (ICP-OES), também conhecida como espectrometria de emissão atómica com plasma induzido acoplado (ICP-AES), é amplamente usada para a análise de amostras orgânicas tais como óleos ou combustíveis. Exemplos típicos da aplicação de ICP-OES são a determinação de elementos aditivos (tais como cálcio, magnésio, fósforo e zinco) ou metais (como por exemplo ferro, crómio, níquel e molibdénio) em óleos. A elevada viscosidade do petróleo e dos seus derivados e o elevado poder de inflamação de algumas das fracções causam algumas dificuldades quando estas amostras são analisadas por ICP-OES.

Embora tenham sido propostos procedimentos alternativos para a introdução da amostra, como por exemplo o uso de um vaporizador electrotérmico, a forma mais usada é aquela em que a amostra está sob a forma de solução (Amorim et al., 2007).

Na determinação de cálcio, potássio, magnésio, sódio e fósforo por ICP-OES são preparadas soluções de calibração para cada elemento a analisar. As amostras são preparadas pela adição de óleo base à amostra, e esta mistura é diluída com queroseno. Posteriormente são analisadas por ICP-OES (Edlund et al., 2002).

Segundo o ASTM (American Standard Test Methods) a espectrometria de emissão atômica com plasma induzido acoplado pode ser utilizada para a determinação de níquel, vanádio e ferro no petróleo e em combustíveis residuais. São propostos dois métodos, um em que a decomposição da amostra a analisar é feita com ácido e o outro em que a amostra é diluída com um solvente orgânico. No primeiro método a amostra é diluída com um solvente orgânico para dar uma espécie de solução com 10% (m/m) de amostra. A solução é nebulizada no plasma, e as intensidades da luz emitida a comprimentos de onda característicos dos analitos são medidas sequencialmente ou simultaneamente. No segundo método a amostra é decomposta com ácido sulfúrico. É necessário muito cuidado nesta decomposição porque os fumos ácidos são corrosivos e a mistura é potencialmente inflamável. O carbono residual é queimado numa mufla e os resíduos inorgânicos são digeridos em ácido nítrico diluído. As intensidades da luz emitida a comprimentos de onda característicos dos analitos são medidas sequencialmente ou simultaneamente.

Um método simples e rápido para a determinação em simultâneo de cálcio, fósforo, magnésio, potássio e sódio em amostras de biodiesel, através de ICP-OES com função axial por simples diluição da amostra em etanol e usando ítrio (Y) 2 µg/mL como padrão interno, é proposto por Santos et al., (2007). A amostra é diluída pela adição de 25 mL de etanol, depois da adição do padrão interno. São preparadas soluções padrão, usando padrão mono-elementar de cada um dos elementos a analisar e como solvente etanol, para se efectuar a calibração. É usado oxigénio como gás auxiliar ao argon de maneira a diminuir o background. A intensidade das linhas espectrais são escolhidas de modo a serem o mais sensível e livre de interferências possível (Santos et al., 2007).

Souza et al., (2008) também propõe um método para a determinação simultânea de cálcio, ferro, magnésio, manganês, sódio e fósforo em biodiesel, usando a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido acoplado com função radial e axial. Neste método a amostra é tratada sob a forma de uma emulsão óleo-em-água, usando esta sequência específica para garantir a sua homogeneidade e estabilidade. Num balão volumétrico de 15 mL é adicionado 1,0g de biodiesel e 0,2 mL de ácido nítrico concentrado, agitando. Posteriormente é adicionado 0,6g de Triton X-100 (surfactante não iónico), agitando até homogeneizar. São preparados spikes das amostras com volumes apropriados de solução

padrão interno de ítrio e depois adicionada água Milli-Q com agitação contínua para se obter uma massa final de 10,0g (Souza et al., 2008).

1.5 - Aspectos gerais sobre Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido Acoplado (ICP-OES)

A técnica de emissão atômica mede a energia que é perdida quando um electrão passa de um nível superior para um nível mais baixo de energia. A quantidade de energia é transferida para o átomo através de mecanismos de colisão com outra partícula, resultando na excitação do átomo. Um electrão da camada de valência é excitado para um nível energético superior e posteriormente o electrão retorna ao estado fundamental (Carvalho, 2007). A utilização de plasma como fonte de excitação para emissão atômica tornou-se importante nos anos recentes, sendo actualmente um dos modos mais importantes de excitação de átomos (Charana, 2008).

O ICP-OES é uma técnica bastante usada para a determinação de metais em quantidades diversas, maiores (%) ou menores (mg/L ou µg/L), numa grande variedade de amostras, tais como amostras orgânicas, geológicas, ambientais, águas e alimentos (Harris, 2003). Segundo a literatura, a técnica de ICP-OES tem sido usada como um método de análise de biodiesel devido às suas excelentes capacidades analíticas tais como, capacidade multi-elementar, alto poder de detecção, elevada precisão e pequeno tempo de análise (Edlund et al., 2002).

O princípio fundamental desta técnica consiste na excitação dos elementos que queremos analisar, através de um plasma indutivo de árgon (Harris, 2003).

A constituição de um ICP-OES é a seguinte: gerador de radiofrequências, indutor para formar o plasma, torcha, sistema de introdução da amostra (nebulizador, câmara de nebulização e injector), colimador (lentes e espelhos), sistema de dispersão e um detector (Carvalho, 2007), como se pode ver na figura 5.

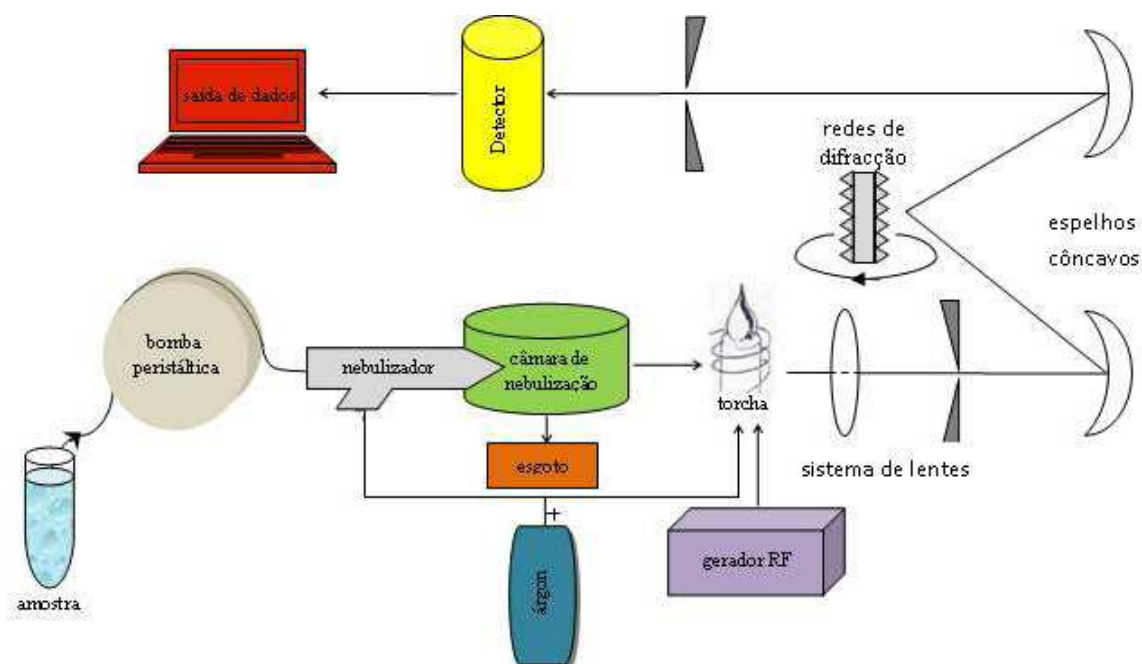


Figura 5: Constituintes de um ICP-OES (Charana, 2008).

Uma fonte de ICP é constituída por uma torcha que consiste em três tubos de quartzo concêntricos (figura 6), através dos quais a energia de um gerador de alta-frequência é transferida a um fluxo de gás à pressão atmosférica. Passa uma corrente de gás argônio (Dean, 1997; Carvalho, 2007). Os electrões absorvem energia e colidem com os átomos, havendo assim a formação do plasma a uma temperatura superior a 6000 K (Broekaert, 2005).

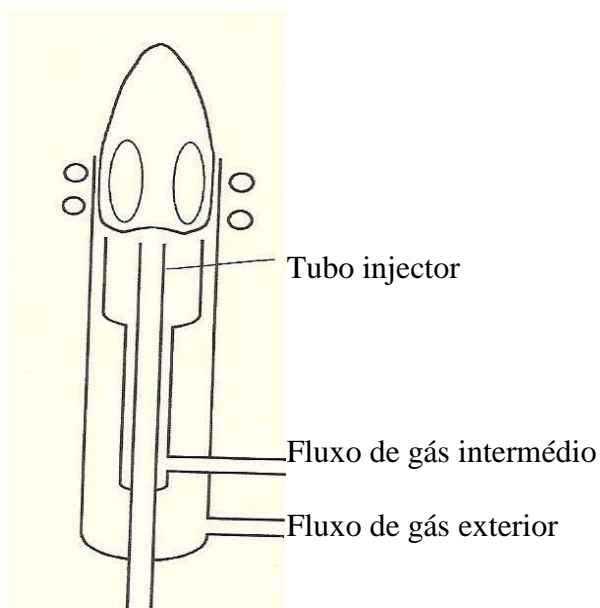


Figura 6: Diagrama esquemático da torcha de um plasma induzido acoplado (adaptado de Dean, 1997).

A ionização do fluxo de árgon é iniciada por uma faísca. Os iões resultantes interagem com o campo magnético circular produzido por uma bobina indutora. A formação deste campo magnético é demonstrada esquematicamente na figura 7. Esta interacção origina um fluxo de electrões e iões dentro da bobina (Dean, 1997; Carvalho, 2007).

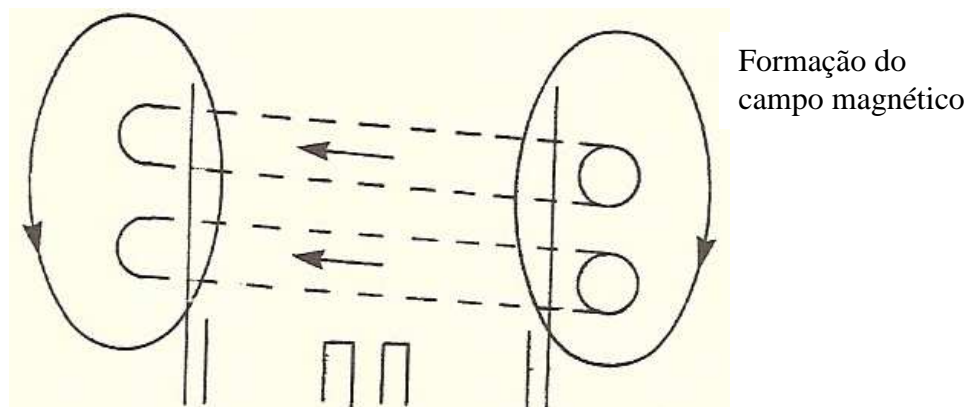


Figura 7: Formação do plasma induzido acoplado (adaptado de Dean, 1997).

Um plasma (figura 8) é portanto uma nuvem quente de gás, parcialmente ionizada, condutora de electricidade e contendo uma concentração significativa de catiões e electrões (Charana, 2008).

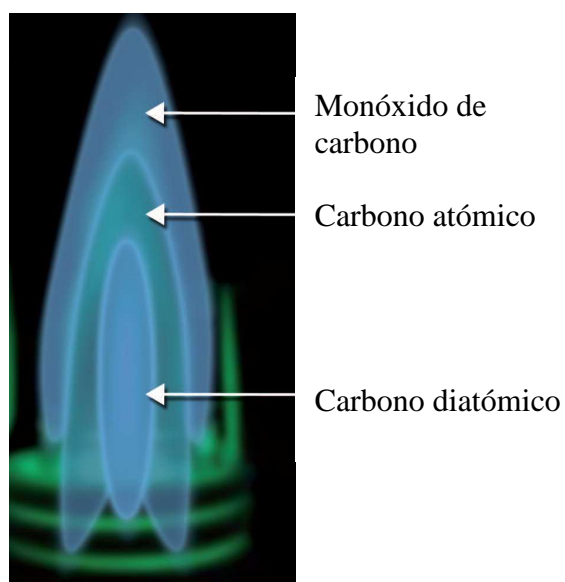


Figura 8: Diferentes regiões do plasma com indicação das espécies de carbono presentes em cada região (adaptado de Cassap & Nash).

O árgon é bastante utilizado como gás de arraste porque é um gás raro, quimicamente inerte e com vantagens como: emissão de espectro relativamente simples;

capacidade de atomizar, ionizar e excitar grande parte dos elementos da Tabela Periódica e baixo custo relativamente a outros gases raros (Carvalho, 2007).

No plasma as amostras são transportadas sob a forma de aerossol. Para que as amostras cheguem ao plasma na forma de aerossol, uma vez que estas são líquidas, é necessária a utilização de um nebulizador, cuja função é converter uma amostra aquosa num aerossol, com a ajuda de um gás de arraste (Charana, 2008; Dean, 1997). O nebulizador usado para amostras orgânicas, como é o caso das amostras analisadas neste trabalho, está demonstrado na figura 9.



Figura 9: Nebulizador e câmara de nebulização utilizado para amostras orgânicas, como é o caso do biodiesel.

O uso deste tipo de atomização tem vantagens porque as amostras podem ser introduzidas sob a forma de solução através do nebulizador. Esta vantagem torna a análise quantitativa e o manuseamento da amostra relativamente fáceis. Outra vantagem é o facto da atomização ocorrer num ambiente quimicamente inerte, o que aumenta o tempo de vida do analito, prevenindo a formação de óxidos. O facto da temperatura usada ser uniforme origina curvas de calibração lineares para as diferentes gamas de concentração (Charana, 2008).

A luz emitida pela torcha é filtrada e separada (difractada pelas redes de difracção) por região do espectro. Cada região do espectro está associada a uma transição electrónica de um nível alto de energia para um nível mais baixo.

A intensidade luminosa das linhas espectrais é medida e fornece informação quantitativa da concentração de cada elemento na amostra uma vez que são proporcionais – o número de fotões emitidos é proporcional ao número de átomos do elemento (Carvalho, 2007; Charana, 2008).

De acordo com Edlund et al., 2002; Santos et al., 2007; Souza et al., 2008 e Chaves et al., 2008, o uso de oxigénio como gás auxiliar do gás de arraste, árgon, diminui a formação de carbono e de compostos de carbono, quando estamos a analisar biodiesel.

Capítulo 2

Metodologias e Parâmetros Instrumentais

2.1 – Lavagem do material

2.2 – Preparação das soluções padrão

2.3 – Preparação das amostras

2.3.1 – Ensaios de recuperação

2.4 – Controlo de qualidade dos resultados

2.5 – Condições de operação do ICP-OES

2.1 – Lavagem do material

O material utilizado para a elaboração deste trabalho é de vidro. Não é possível usar material de PTFE (politetrafluoretileno) porque as amostras a analisar (biodiesel e padrões de queroseno) corroem este tipo de material.

A sua lavagem foi efectuada com detergente DECON e posterior passagem por água ultra-pura. Para que o material ficasse totalmente seco e livre de contaminações, passava-se por acetona e depois por ar comprimido.

Para evitar que o material ficasse contaminado, este era lavado no próprio dia de utilização.

2.2 – Preparação das soluções padrão

Para efectuar a implementação de um método analítico para a análise de metais em biodiesel por ICP-OES é necessário proceder à sua validação. Para tal é preciso preparar soluções padrão a partir de uma solução-mãe, a qual é preparada a partir da solução padrão multi-elementar da *Alfa Aesar*.

A solução-mãe é preparada num balão volumétrico de 100,00 mL. Pesa-se rigorosamente, para o balão volumétrico, 8,000 g de padrão multi-elementar de concentração 100 µg/g e 0,800 g de padrão mono-elementar de potássio de concentração 1000 µg/g. Por último, perfaz-se o volume do balão, com queroseno, pesa-se novamente e regista-se o peso total. O padrão multi-elementar possui todos os elementos que queremos analisar (alumínio, cálcio, chumbo, cobre, ferro, fósforo, magnésio, manganês, silício, sódio, vanádio e zinco), com excepção do potássio.

As soluções padrão são feitas a partir da solução-mãe, em balões volumétricos de 50,00 mL. São preparadas 9 soluções padrão com diferentes concentrações, de acordo com a tabela 1. Como os padrões não são muito estáveis, estes são preparados no dia em que é efectuada a análise.

Para que as soluções padrão tivessem uma matriz semelhante à matriz das amostras de biodiesel a analisar, foi adicionado 5,00 mL de óleo mineral a cada uma das soluções. Este volume foi medido utilizando uma pipeta volumétrica para que o valor fosse rigoroso. Por fim perfaz-se o volume dos balões com queroseno.

Tabela 1: Concentração para cada uma das soluções padrão preparadas.

Solução padrão	Concentração solução padrão (µg/g)
P0	0,000
P1	0,040
P2	0,070
P3	0,140
P4	0,400
P5	0,700
P6	1,400
P7	2,000
P8	3,000

2.3 – Preparação das amostras

As amostras de biodiesel foram diluídas 10 vezes com queroseno em tubos de ensaio. Com uma pipeta volumétrica, mede-se 1,00 mL de amostra para um tubo de ensaio e adiciona-se 9,00 mL de queroseno, medidos também com uma pipeta volumétrica.

Todas as amostras foram preparadas e analisadas em duplicado.

2.3.1 – Ensaios de recuperação

Para efectuar ensaios de recuperação das amostras analisadas, recorreu-se à técnica de adição padrão. Para isso é adicionado um reforço de padrão (spike) à solução original a um nível mínimo de 10 vezes o limite de detecção instrumental, o qual tem que apresentar uma recuperação entre 75 e 125%, ou um valor limite de controlo aceitável estabelecido previamente para determinada matriz. O padrão é portanto sujeito à mesma matriz da amostra, tal como o analito, sendo o aumento do sinal devido ao padrão adicionado e o sinal original devido ao analito (Carvalho, 2007; Charana, 2008). Se a recuperação estiver fora do intervalo aceite pelo laboratório onde foi feito este trabalho, pode-se suspeitar de problemas relacionados com efeitos de matriz. A utilização da técnica de adição padrão para este tipo de análise pode, normalmente, compensar o efeito da matriz (Carvalho, 2007).

Também os ensaios de recuperação são preparados e analisados em duplicado. Efectuou-se as diluições das amostras e adicionou-se 0,50 mL de solução-mãe.

2.4 – Controlo de qualidade dos resultados

O controlo de qualidade dos resultados é efectuado através da leitura de dois padrões no início da análise e, por cada 10 amostras, faz-se medições de uma réplica, de um duplicado, de uma solução com spike, medindo-se novamente a concentração de todas as soluções padrão. Assim, pode-se verificar se a concentração dos padrões se mantém constante ao longo de toda a análise (Carvalho, 2007). O controlo de qualidade é aceite quando o desvio dos padrões é inferior a 10%.

Quando é possível, utiliza-se material de referência certificado (MRC), o que não aconteceu com as amostras que foram analisadas neste trabalho.

Além disso, como recomendado no Guia RELACRE 3, fazem-se réplicas de 10% das amostras, bem como testes de recuperação de maneira a poder avaliar os possíveis efeitos da matriz.

2.5 – Condições de operação do ICP-OES

Neste trabalho foi usado um espectrómetro de emissão atômica com plasma acoplado induzido da marca Jobin Yvon, modelo Activa M (figura 10)

As suas condições de operação são as seguintes:

Energia do plasma – 1200 W

Velocidade da bomba – 20 rot./min

Fluxo de gás do plasma – P2 L/min

Fluxo de sheath – G1 L/min

Tempo de estabilização de sheath – 3,0 s

Fluxo de nebulização – 0,02 L/min

Pressão do nebulizador – 1,0 bar

Tempo de lavagem da agulha – 15 s

Tempo de transferência – 15 s

Tempo de estabilização – 20 s

Aquisição: Método de análise – ABC: Algorithm Background Correction

Tempo de integração – 1,5 s

Slit de entrada – 20 s



Figura 10: ICP-OES usado na elaboração deste trabalho.

Capítulo 3

Apresentação e Discussão dos Resultados

3.1 - Apresentação dos resultados

3.2 - Parâmetros utilizados na validação de métodos analíticos

3.2.1 – Validação do método

3.2.1.1 – Avaliação Indirecta

3.2.1.2 – Exactidão

3.3 – Análise de amostras de biodiesel

3.4 – Conclusões

3.1 - Apresentação dos resultados

Tendo em consideração que o objectivo deste trabalho era a validação e implementação de um método para a determinação de metais e outros elementos em biodiesel pela técnica de ICP-OES, iniciou-se este trabalho fazendo a validação do método para diversos elementos. O objectivo desta validação é demonstrar que o método de ensaio químico, nas condições em que é praticado, apresenta características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida, ou seja, de acordo com os padrões de qualidade estabelecidos no LCA e que posteriormente serão mencionados. Pretende-se então demonstrar, que o método é adequado ao uso pretendido, sendo este um aspecto fundamental da garantia de qualidade analítica.

Na tabela 2 são apresentados os resultados obtidos para a recta de calibração, para cada elemento de interesse, em três dias de análise.

Tabela 2: Rectas de calibração obtidas para os diversos elementos em três dias de análise.

Dia Elemento	1º	2º	3º
Al 396,152 nm	$y = 1,29E+03 + 3,89E+03*x$	$y = 1,27E+03 + 3,75E+03*x$	$y = 5,70E+02 + 3,48E+03*x$
Ca 422,673 nm	$y = 1,64E+01 + 1,10E+03*x$	$y = 1,83E+01 + 9,71E+02*x$	$y = 1,43E+02 + 1,90E+03*x$
Cu 324,754 nm	$y = 5,50E+02 + 7,66E+04*x$	$y = -1,04E+02 + 7,29E+04*x$	$y = 1,31E+02 + 8,56E+04*x$
Fe 259,940 nm	$y = 3,22E+02 + 5,85E+04*x$	$y = -3,41E+02 + 6,77E+04*x$	$y = -3,54E+02 + 2,76E+04*x$
K 766,490 nm	$y = 3,92E+02 + 1,92E+02*x$	$y = 4,60E+02 + 2,14E+02*x$	$y = 4,21E+02 + 3,65E+02*x$
Mg 279,553 nm	$y = -2,71E+03 + 2,04E+06*x$	$y = -3,52E+04 + 3,29E+06*x$	$y = -3,94E+03 + 6,98E+06*x$
Mn 257,611 nm	$y = -1,19E+03 + 3,14E+05*x$	$y = -1,91E+03 + 3,53E+05*x$	$y = -1,02E+03 + 1,23E+05*x$
Na 588,995 nm	$y = 4,40E+03 + 2,82E+04*x$	$y = 4,18E+03 + 2,71E+04*x$	$y = 2,02E+04 + 4,59E+04*x$
P 214,915 nm	$y = 1,64E+02 + 8,11E+02*x$	$y = 1,20E+02 + 1,72E+03*x$	$y = 4,14E+02 + 2,84E+02*x$
Pb 220,353 nm	$y = 2,77E+02 + 1,35E+03*x$	$y = 2,64E+02 + 1,26E+03*x$	$y = 7,21E+02 + 3,29E+02*x$
Si 251,611 nm	$y = 8,34E+03 + 2,26E+04*x$	$y = 4,28E+03 + 2,39E+04*x$	$y = 3,59E+03 + 1,57E+04*x$
V 309,311 nm	$y = 9,50E+02 + 1,23E+05*x$	$y = 2,41E+02 + 1,78E+05*x$	$y = 1,95E+03 + 5,96E+04*x$
Zn 213,857 nm	$y = -1,82E+02 + 2,66E+04*x$	$y = -4,06E+02 + 6,39E+04*x$	$y = -2,69E+02 + 1,08E+04*x$

y - intensidade do sinal do elemento analisado

x - concentração do elemento analisado (µg/g)

Nota: O terceiro dia de análises foi realizado em condições diferentes de funcionamento do equipamento (após intervenção de um técnico especializado), motivo pelo qual a ordenada na origem e o declive, são diferentes dos outros dois dias de análises.

A tabela 3 apresenta os valores do coeficiente de correlação obtidos para os diversos elementos em análise. Como podemos verificar, em todos os casos este valor é superior a 0,995, que é o valor mínimo aceitável que o Laboratório Central de Análises considera adequado para o coeficiente de correlação.

Tabela 3: Coeficiente de correlação obtidos para os diferentes elementos analisados.

Dia Elemento	1º	2º	3º
Al	r = 0,9999	r = 0,9994	r = 0,9998
Ca	r = 0,9999	r = 0,9998	r = 0,9998
Cu	r = 0,9998	r = 1,000	r = 0,9999
Fe	r = 1,000	r = 0,9998	r = 0,9999
K	r = 0,9998	r = 0,9997	r = 0,9990
Mg	r = 0,9999	r = 0,9999	r = 0,9999
Mn	r = 1,000	r = 0,9998	r = 0,9999
Na	r = 0,9963	r = 0,9995	r = 0,9989
P	r = 0,9998	r = 0,9999	r = 0,9979
Pb	r = 0,9999	r = 0,9995	r = 0,9994
Si	r = 0,9981	r = 0,9998	r = 0,9997
V	r = 0,9995	r = 0,9999	r = 1,000
Zn	r = 0,9999	r = 0,9999	r = 0,9997

Observando a tabela 3, podemos verificar que os elementos que apresentaram melhores coeficientes de correlação foram, ferro, manganês, cobre e vanádio. Para o sódio no primeiro dia de análise, foi obtido o resultado mais baixo do coeficiente de correlação.

3.2 - Parâmetros utilizados na validação de métodos analíticos

Os requisitos mínimos para a validação de métodos de ensaio compreendem o estudo da gama de trabalho/linearidade, limiares analíticos (limites de detecção e de quantificação), sensibilidade, precisão e exactidão (Guia RELACRE 13, 2000). O processo de validação envolve o estudo de parâmetros por avaliação directa e avaliação indirecta.

3.2.1 – Validação do método

Apresentam-se seguidamente os resultados da validação obtidos para o cálcio, sendo os resultados obtidos para os restantes elementos, alumínio, cobre, ferro, potássio, magnésio, manganês, sódio, chumbo, fósforo, silício, vanádio e zinco apresentados nos anexos I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI e XII, respectivamente.

3.2.1.1 – Avaliação Indirecta

- Curvas de calibração

Em análises quantitativas, como é o caso, a calibração indica um processo pelo qual a resposta de um sistema de medida se relaciona com uma concentração ou com uma quantidade de substância conhecida. Caso se utilize o método dos mínimos quadrados, o eixo das ordenadas (y) representa sempre o sinal instrumental do equipamento (intensidade) e o eixo das abcissas (x) representa sempre a concentração dos padrões, uma vez que se assume que os erros associados aos valores de x são desprezáveis face aos de y (GUIA RELACRE 13, 2000).

Quando a curva de calibração representa uma função polinomial do primeiro grau, isto é, uma recta, e caso se use o método dos mínimos quadrados para as regressões lineares, pressupõe-se que os erros têm uma distribuição normal e que existe homogeneidade de variâncias ao longo da recta. A forma algébrica da equação de uma recta é dada por:

$$y = a + bx$$

onde **a** representa a ordenada na origem e **b** o declive da recta (GUIA RELACRE 13, 2000).

A tabela 4 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do cálcio, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela 4: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do cálcio.

Padrões	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Intensidade	3,09E+01	6,04E+02	8,94E+01	1,47E+02	4,61E+02	7,84E+02	1,47E+03	2,16E+03	3,07E+03
	3,05E+01	6,05E+02	9,47E+01	1,52E+02	4,61E+02	7,95E+02	1,43E+03	2,19E+03	3,06E+03
	2,89E+01	6,10E+02	9,52E+01	1,46E+02	4,63E+02	7,91E+02	1,45E+03	2,21E+03	3,06E+03
Média	3,01E+01	6,06E+02	9,31E+01	1,48E+02	4,62E+02	7,90E+02	1,45E+03	2,19E+03	3,06E+03
Desv. Pad.	1,08E+00	3,51E-01	3,23E+00	3,12E+00	1,60E+00	5,72E+00	1,93E+01	2,40E+01	5,59E+01

A partir dos valores obtidos, apresentados na tabela 4, obtiveram-se os parâmetros da curva de calibração do elemento cálcio, segundo o método dos mínimos quadrados.

A tabela 5 indica a forma de calcular para a determinação da curva de calibração. Este procedimento foi repetido para todos os elementos analisados.

Tabela 5: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o cálcio.

Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P0	0,00	0,00	-8,56E-01	7,33E-01	3,08E+01	-8,82E+02	7,01E+02	6,70E+05
P1	4,20E-02	2,00E-03	-8,15E-01	6,64E-01	6,11E+01	-7,88E+02	6,42E+02	6,22E+05
P2	7,50E-02	6,00E-03	-7,81E-01	6,11E-01	9,23E+01	-7,57E+02	5,92E+02	5,74E+05
P3	1,43E-01	2,00E-02	-7,13E-01	5,09E-01	1,62E+02	-6,87E+02	4,90E+02	4,72E+05
P4	4,13E-01	1,71E-01	-4,43E-01	1,96E-01	4,21E+02	-4,28E+02	1,90E+02	1,84E+05
P5	7,08E-01	5,01E-01	-1,49E-01	2,20E-02	7,06E+02	-1,43E+02	2,13E+01	2,06E+04
P6	1,40E+00	1,97E+00	5,47E-01	3,00E-01	1,35E+03	5,00E+02	2,74E+02	2,50E+05
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,26E+00	1,59E+00	2,04E+03	1,19E+03	1,50E+03	1,42E+06
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,95E+00	3,81E+00	2,79E+03	1,93E+03	3,77E+03	3,73E+06
Média	8,56E-01	2,77E+00	0,00	9,36E-01	8,50E+02	0,00	9,09E+02	8,83E+05
Soma	7,71E+00	1,50E+01	0,00	8,43E+00	7,65E+03	0,00	8,18E+03	7,94E+06

Os parâmetros da curva de calibração do cálcio são apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros da curva de calibração do cálcio.

Parâmetro	Valor
r	0,9998
declive (b)	9,71E+02
ord. origem (a)	1,83E+01
$S_{y/x}$	2,24E+01
S_b	7,73E+00
S_a	9,99E+00

A figura 11 representa a curva de calibração que foi obtida para o elemento cálcio.

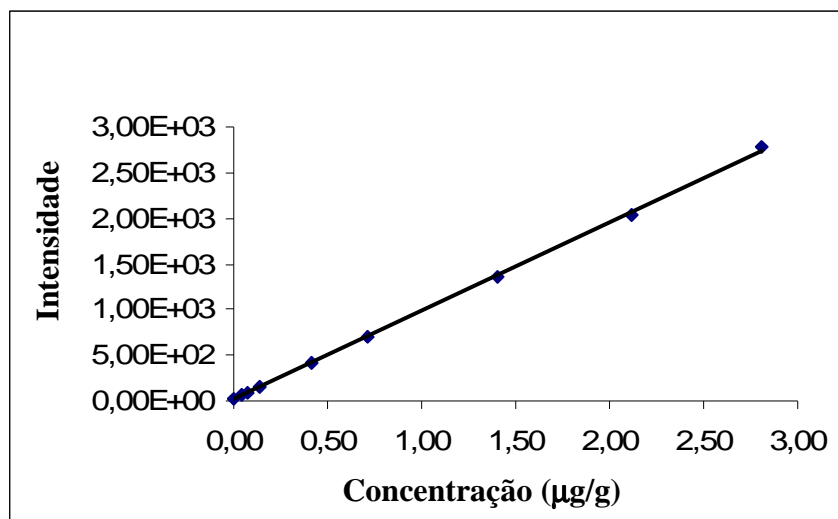


Figura 11 : Curva de calibração obtida para o cálcio.

- Sensibilidade

Este parâmetro avalia a capacidade de um método (ou equipamento) para distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito. Pode ser definida como o quociente entre o acréscimo do valor lido (ΔL) e a variação da concentração (ΔC) correspondente aquele acréscimo:

$$\text{Sensib.} = \frac{\Delta L}{\Delta C}$$

Se a curva de calibração for definida por um modelo linear, a sensibilidade será constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive dessa curva de calibração.

Como a curva de calibração obtida para o cálcio é definida por um modelo linear, a sensibilidade para esse elemento é dada pelo declive da recta (GUIA RELACRE 13, 2000), ou seja,

$$\text{Sensibilidade} = (9,71\text{E}+02 \pm 7,73\text{E}+00)$$

Analisando os valores obtidos para a sensibilidade de todos os elementos analisados, apresentados na tabela 7, podemos verificar que a sensibilidade é maior para o elemento magnésio. O elemento Potássio foi o que apresentou menor sensibilidade.

Tabela 7: Valores da sensibilidade obtidos para os elementos analisados.

Dia Elemento	1º	2º	3º
Al	3,89E+03	3,75E+03	3,48E+03
Ca	1,10E+03	9,71E+02	1,90E+03
Cu	7,66E+04	7,29E+04	8,56E+04
Fe	5,85E+04	6,77E+04	2,76E+04
K	1,92E+02	2,14E+02	3,65E+02
Mg	2,04E+06	3,29E+06	6,98E+06
Mn	3,14E+05	3,53E+05	1,23E+05
Na	2,82E+04	2,71E+04	4,59E+04
P	8,11E+02	1,72E+03	2,84E+02
Pb	1,35E+03	1,26E+03	3,29E+02
Si	2,26E+04	2,39E+04	1,57E+04
V	1,23E+05	1,78E+05	5,96E+04
Zn	2,66E+04	6,39E+04	1,08E+04

- Desvio padrão e coeficiente de variação

O desvio padrão do método (S_m) é uma medida que visa avaliar a qualidade do trabalho do analista (GUIA RELACRE 13, 2000).

Observando os resultados obtidos para o cálcio, tanto o desvio padrão como o coeficiente de variação (CV_m) têm valores inferiores a 5 % (valor máximo admissível para este parâmetros, no Laboratório Central de Análises), o que nos leva a inferir que há uma boa qualidade no trabalho efectuado.

$$S_m = \frac{S_{y/x}}{\text{declive}}$$

$$CV_m = \frac{S_m}{X_{med}} \times 100$$

$$S_m = 2,30E-02$$

$$CV_m = 2,70 \%$$

Observando os resultados apresentados na tabela 8, para todos os elementos em análise, tanto o desvio padrão como o coeficiente de variação têm valores relativamente pequenos, ou seja, para todos os elementos estudados o coeficiente de variação é sempre

inferior a 5 %, o que nos leva a concluir que há uma boa qualidade no trabalho efectuado para todos os elementos em análise.

Tabela 8: Desvio padrão do método (S_m) e coeficiente de variação (CV_m) para todos os elementos analisados.

Elemento	S_m	CV_m %
Al	3,60E-02	4,24
Cu	7,00E-03	0,817
Fe	2,01E-02	2,34
K	2,86E-02	2,92
Mg	1,58E-02	1,85
Mn	1,87E-02	2,19
Na	5,02E-02	4,88
P	1,44E-02	1,68
Pb	2,73E-02	4,56
Si	2,14E-02	2,50
V	1,22E-02	1,42
Zn	1,50E-02	1,75

- Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Quando a análise que estamos a fazer engloba amostras com baixos níveis de analito (como é o caso da análise de elementos em quantidades vestigiais), é muito importante conhecermos o menor valor de concentração do analito que se consegue detectar pelo método (GUIA RELACRE 13, 2000). Uma medida torna-se credível quando é maior do que a sua incerteza associada. O ponto a partir do qual isso ocorre é designado limite de detecção (LD) (Charana, 2008), ou seja, trata-se do teor mínimo medido, a partir do qual é possível detectar a presença do analito com uma certeza estatística razoável. Em termos qualitativos, este conceito corresponde à concentração mínima distinguível do branco (Guia RELACRE 13, 2000; Charana, 2008). O mínimo sinal analítico distinguível é determinado como a soma da média dos sinais do branco, S_{bl} , mais um múltiplo k do desvio padrão do branco, s_b , que segundo o Guia da RELACRE 13 será 3.3 para um nível de confiança de 99.7%. O nível mais baixo onde as medidas se tornam quantitativamente significantes é chamado limite de quantificação (LQ) (Skoog et al., 1996). Assim sendo, o

LQ é a menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito com uma dada precisão e exactidão (Guia RELACRE 13, 2000).

Para medidas quantitativas, as concentrações devem ser pelo menos 10 vezes o limite de detecção, pelo que este limite é determinado, normalmente, pela multiplicação do desvio padrão de repetitivas medidas de intensidade do branco por 10. Estes valores têm um nível de confiança de cerca de 99,7%. (Skoog et al., 1996; Guia RELACRE 13, 2000).

$$LD = x_{med} + 3,3 \cdot S_x$$

$$LQ = x_{med} + 10 \cdot S_x$$

A tabela 9 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o cálcio.

Tabela 9: Limites analíticos para o cálcio.

Parâmetro	Valor
LD	24,6 µg/Kg
LQ	48,5 µg/Kg

Analisando os valores apresentados nas tabelas 9 e 10 verificamos que estes variam bastante de elemento para elemento. O valor mais baixo para o limite de detecção é observado para o magnésio, enquanto que o valor mais alto é verificado no potássio. O que era esperado, uma vez que através dos parâmetros da recta de calibração, podemos observar que o elemento que apresenta maior sensibilidade é o magnésio e o que apresenta uma sensibilidade mais baixa é o potássio.

O mesmo se conclui para o limite de quantificação, o valor mais pequeno é apresentado para o magnésio, e o valor maior para o potássio.

Tabela 10: Limites analíticos para os elementos analisados.

Elemento	LD µg/Kg	LQ µg/Kg
Al	128	279
Cu	12,6	27,6
Fe	9,33	14,7
K	462	929
Mg	4,78	9,04
Mn	60,0	25,4
Na	81,0	245
P	75,2	199
Pb	143	462
Si	63,8	153
V	4,35	9,01
Zn	10,2	13,7

- Gama de trabalho

A gama de trabalho pode ser avaliada pelo teste de homogeneidade de variâncias quando se utiliza uma metodologia que envolve o traçado de uma curva de calibração. Segundo a norma ISO 8466-1 recomendam-se o uso de dez pontos de calibração distribuídos de igual modo na gama de concentrações, não devendo este número ser inferior a cinco. Para determinar a gama de trabalho, são analisadas dez réplicas independentes, do primeiro e do último padrão. A gama de trabalho considera-se ajustada se a diferença de variâncias relativas aos dois padrões não for significativa (Guia RELACRE 13, 2000), isto é, se for igual ou inferior ao valor de F de Fisher para n-1 graus de liberdade. Caso contrário, considera-se a diferença de variâncias significativa e a gama de trabalho não está bem ajustada. Este teste é elaborado para provar que a variabilidade no padrão mais baixo é igual à variabilidade no padrão mais alto.

PG é um parâmetro estatístico que nos indica a razão existente entre a variância das intensidades do padrão de concentração mais baixa (P0) e a variância das intensidades do padrão de concentração mais alta (P8). Os valores para F de Fisher tabelados, apresentados nesta tabela têm um intervalo de confiança de 95%. O valor de F é comparado com o valor obtido para PG, de modo a verificarmos o ajuste da gama de trabalho.

Assim, para verificar a gama de trabalho, efectuaram-se dez leituras para o primeiro e para o último padrão da gama, encontrando-se os resultados na tabela 11.

Tabela 11: Intensidade do sinal para o padrão de cálcio de menor (P0) e de maior (P8) concentração.

Leituras	Intensidade P0	Intensidade P8
1	3,55E+01	2,47E+03
2	3,09E+01	2,49E+03
3	2,83E+01	2,51E+03
4	3,05E+01	2,48E+03
5	2,70E+01	2,49E+03
6	3,77E+01	3,07E+03
7	2,82E+01	3,06E+03
8	2,88E+01	3,09E+03
9	3,26E+01	3,06E+03
10	2,89E+01	3,09E+03
Média	3,08E+01	2,78E+03
Variância	1,10E+01	9,06E+03
PG	7,56E+02 > 3,179 (F _{tab.})	

Como podemos ver pela tabela 11, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada, ou seja, a variabilidade do padrão de menor concentração (P0) e a variabilidade o padrão de concentração mais elevada (P8), são estatisticamente diferentes, tal como pode ser visto pelo teste da homogeneidade de variâncias. Este teste é utilizado para provar que a variabilidade do padrão mais baixo é igual à variabilidade do padrão mais alto, mas ao observarmos a tabela 11 verificamos que o valor da intensidade é muito diferente quando comparamos o padrão mais baixo e padrão mais alto, ou seja, o valor médio dos dois padrões difere entre si em duas ordens de grandeza. Assim, dada esta diferença nos valores médios da intensidade para os dois padrões considerados, não se consegue ajustar a gama de trabalho através deste teste. É necessário recorrer a uma calibração pesada.

A tabela 12 apresenta os valores de PG e os valores de F de Fisher tabelados, para um intervalo de confiança de 95%, para os restantes elementos analisados.

Tal como para o cálcio, também para todos os outros elementos analisados é necessário recorrer à calibração pesada, como se pode comprovar através dos resultados

apresentados na tabela 12. A variabilidade do padrão de menor concentração e a variabilidade o padrão de concentração mais elevada, são estatisticamente diferentes, para todos os elementos analisados. Ao observarmos os valores de PG, verificamos que estes são muito maiores do que os valores de F de Ficher tabelados, ou seja, é necessário recorrer a uma calibração pesada para todos os elementos.

Tabela 12: Valores de PG e F de Ficher para os diversos elementos analisados.

Elemento	PG	F _{tabelado}
Al	6,63E+00	3,179
Cu	3,22E+03	3,179
Fe	4,59E+05	3,388
K	5,84E+00	3,179
Mg	3,69E+03	6,094
Mn	2,95E+04	3,179
Na	7,87E+02	3,179
P	1,23E+06	6,388
Pb	1,10E+07	6,388
Si	2,15E+11	3,179
V	8,27E+02	6,094
Zn	1,69E+04	6,041

- Calibração pesada

A tabela 13 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada, para o cálcio. Esta tem em conta o “peso” de cada um dos padrões.

Tabela 13: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do cálcio.

	xi	xi ²	yi	Syi	1/si ²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi ²
P0	0,00	0,00	3,08E+01	3,46E+00	8,35E-02	3,80E+00	0,00	1,17E+02	0,00	0,00
P1	4,15E-02	1,70E-03	6,11E+01	3,28E+00	9,28E-02	4,22E+00	1,75E-01	2,58E+02	1,07E+01	7,27E-03
P2	7,50E-02	5,60E-03	9,23E+01	7,68E+00	1,70E-02	7,72E-01	5,79E-02	7,12E+01	5,34E+00	4,34E-03
P3	1,43E-01	2,04E-02	1,62E+02	1,61E+01	3,86E-03	1,75E-01	2,51E-02	2,85E+01	4,08E+00	3,59E-03
P4	4,13E-01	1,71E-01	4,21E+02	4,45E+01	5,06E-04	2,30E-02	9,51E-03	9,69E+00	4,01E+00	3,93E-03
P5	7,08E-01	5,01E-01	7,06E+02	9,44E+01	1,12E-04	5,10E-03	3,61E-03	3,60E+00	2,55E+00	2,56E-03
P6	1,40E+00	1,97E+00	1,35E+03	1,35E+02	5,51E-05	2,50E-03	3,52E-03	3,38E+00	4,74E+00	4,94E-03
P7	2,12E+00	4,48E+00	2,04E+03	1,96E+02	2,60E-05	1,18E-03	2,51E-03	2,42E+00	5,12E+00	5,30E-03
P8	2,81E+00	7,88E+00	2,78E+03	3,08E+02	1,05E-05	4,78E-04	1,34E-03	1,33E+00	3,73E+00	3,77E-03
Soma	7,71E+00	1,50E+01	7,65E+03	8,09E+02	1,98E-01	9,00E+00	2,79E-01	4,95E+02	4,03E+01	3,57E-02
Média	8,56E-01	1,67E+00	8,50E+02	8,98E+01	2,20E-02	1,00E+00	3,10E-02	5,50E+01	4,47E+00	4,00E-03

A curva de calibração pesada obtida para o cálcio é:

$$\text{Intensidade}_w = (2,65\text{E}+01 \pm 1,99\text{E}-03) + (9,21\text{E}+02 \pm 4,89\text{E}+00) * \text{Concentração}_w$$

A tabela 14 contém as rectas de calibração pesada obtidas para cada um dos metais analisados.

Tabela 14: Rectas de calibração pesada obtidas para os diversos elementos analisados.

Elemento	Recta de calibração pesada
Al	$y_w = (1,40\text{E}+03 \pm 1,22\text{E}-02) + (3,67\text{E}+03 \pm 1,27\text{E}+02) * x_w$
Cu	$y_w = (8,56\text{E}+01 \pm 3,43\text{E}-03) + (7,09\text{E}+04 \pm 1,27\text{E}+02) * x_w$
Fe	$y_w = (1,10\text{E}+02 \pm 8,58\text{E}-05) + (6,57\text{E}+04 \pm 2,52\text{E}+01) * x_w$
K	$y_w = (4,58\text{E}+02 \pm 7,26\text{E}-02) + (2,16\text{E}+02 \pm 5,13\text{E}+00) * x_w$
Mg	$y_w = (-1,17\text{E}+04 \pm 2,98\text{E}-03) + (3,17\text{E}+06 \pm 1,31\text{E}+04) * x_w$
Mn	$y_w = (4,04\text{E}+02 \pm 1,06\text{E}-03) + (3,36\text{E}+05 \pm 1,23\text{E}+03) * x_w$
Na	$y_w = (4,22\text{E}+03 \pm 2,99\text{E}-03) + (2,69\text{E}+04 \pm 1,88\text{E}+02) * x_w$
P	$y_w = (1,29\text{E}+02 \pm 1,52\text{E}-02) + (1,70\text{E}+03 \pm 1,29\text{E}+01) * x_w$
Pb	$y_w = (2,87\text{E}+02 \pm 8,73\text{E}-02) + (1,16\text{E}+03 \pm 2,61\text{E}+01) * x_w$
Si	$y_w = (4,69\text{E}+03 \pm 4,65\text{E}-03) + (2,30\text{E}+04 \pm 2,90\text{E}+02) * x_w$
V	$y_w = (4,44\text{E}+02 \pm 2,03\text{E}-03) + (1,75\text{E}+05 \pm 5,10\text{E}+02) * x_w$
Zn	$y_w = (7,21\text{E}+01 \pm 8,03\text{E}-04) + (6,20\text{E}+04 \pm 1,79\text{E}+02) * x_w$

y_w – intensidade do sinal do elemento analisado

x_w - concentração do elemento analisado ($\mu\text{g/g}$)

- Linearidade

É a capacidade de um método analítico em produzir resultados que sejam directamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de uma determinada gama de concentração. A partir de um conjunto de pares ordenados determina-se a função de calibração linear e a função de calibração não linear, bem como os seus respectivos desvios padrão residuais (GUIA RELACRE 13, 2000).

A linearidade é um parâmetro que estuda o tipo de função de calibração. Testa-se assim, se a função de calibração relativamente ao cálcio é ou não linear (Carvalho, 2007).

A diferença das variâncias DS^2 é calculada pela equação seguinte:

$$DS^2 = (N-2) * S^2_{y/x} - (N-3) * S^2_{y2}$$

em que N é o número de padrões de calibração.

Posteriormente calcula-se o valor do teste PG:

$$PG = \frac{DS^2}{S_{y^2}^2}$$

e depois compara-se o valor obtido com o valor tabelado da distribuição F de Fisher.

Se $PG \leq F$: a função de calibração é linear.

Se $PG > F$: a função de calibração é não linear.

$$F_{\text{tab}} = 5,35$$

$$DS^2 = -3,78E+14$$

$$PG = -5,00$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}}$ ($5,00 < 5,35$), concluímos que a função é linear.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 15, verificamos que, para todos os elementos analisados, a função de calibração obtida é linear (GUIA RELACRE 13, 2000).

Tabela 15: Valores de PG e valor do F de Fisher.

Elemento	PG	F _{tabelado}
Al	5,00	5,35
Cu	5,00	
Fe	5,00	
K	5,00	
Mg	5,00	
Mn	5,00	
Na	2,00	
P	3,00	
Pb	3,00	
Si	4,00	
V	4,00	
Zn	5,00	

-Precisão

A precisão avalia a dispersão de resultados entre ensaios independentes repetidos sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. Existem duas medidas extremas para avaliar esta dispersão, designadas por repetibilidade e reprodutibilidade. Entre estas duas medidas extremas de precisão existe uma situação intermédia à qual se designa por precisão intermédia ou variabilidade intralaboratorial (GUIA RELACRE 13, 2000).

A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições, que podem ser de uma mesma amostra, ou padrão, efectuadas sob diferentes condições de medição, diferentes laboratórios, diferentes operadores, diferentes equipamentos e/ou épocas diferentes (GUIA RELACRE 13, 2000). Este parâmetro não foi usado neste trabalho experimental, pois as condições foram sempre as mesmas ao longo do trabalho.

Antes de avaliarmos a precisão, é necessário verificar se existem ou não, valores aberrantes. Para isso recorreremos ao teste de Grubbs, o qual consiste no cálculo da média e do desvio padrão dos valores ordenados, testando-se assim se o valor menor e o valor maior são ou não aberrantes

$$G = \frac{\text{valor suspeito} - \text{média}}{\text{desvio padrão}}$$

Se forem encontrados valores aberrantes, a partir deste teste é necessário repetir o teste, agora sem esses valores. Caso contrário pode-se calcular a repetibilidade.

As tabelas 16 e 18 contêm os valores da concentração de cálcio, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente. Estes valores são necessários para o cálculo de G. As tabelas 17 e 19 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, para o cálcio, respectivamente.

Tabela 16: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o cálcio.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	4,02E-02	3,97E-02	4,41E-02	3,40E-03
2	4,31E-02	4,02E-02		
3	4,18E-02	4,18E-02		
4	3,97E-02	4,31E-02		
5	4,33E-02	4,33E-02		
6	4,34E-02	4,34E-02		
7	4,71E-02	4,40E-02		
8	4,81E-02	4,71E-02		
9	5,01E-02	4,81E-02		
10	4,40E-02	5,01E-02		

Tabela 17: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o cálcio.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,30E+00
G_{máx.}	1,79E+00

Tabela 18: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o cálcio.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	2,52 E+00	2,52E+00	2,85E+00	3,18E-01
2	2,55 E+00	2,54E+00		
3	2,57 E+00	2,55E+00		
4	2,54 E+00	2,55E+00		
5	2,55 E+00	2,57E+00		
6	3,14 E+00	3,13E+00		
7	3,13 E+00	3,13E+00		
8	3,17 E+00	3,14E+00		
9	3,13 E+00	3,17E+00		
10	3,17E+00	3,17E+00		

Tabela 19: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o cálcio.

$G_{\text{tab.}}$	2,29
$G_{\text{min.}}$	-1,02E+00
$G_{\text{máx.}}$	1,01E+00

Observando os valores obtidos através do teste de Grubbs, apresentados nas tabelas 17 e 19, verificamos que, quer para o padrão de concentração mais baixa, quer para o padrão de concentração mais alta, não existem valores aberrantes. Os valores de G obtidos são inferiores ao valor tabelado.

Tal como se verificou para o cálcio, também para todos os outros elementos em análise se verificou a não existência de valores aberrantes. Para todos os casos, os valores de G calculados foram inferiores ao valor de G tabelado, como pode ser comprovado pela observação das tabelas 20 e 21. Estas tabelas apresentam, respectivamente, os valores de G máximo e de G mínimo para o padrão de concentração mais baixa, e para o padrão de concentração mais alta, de todos os elementos.

Tabela 20: Valores de G mínimo e máximo para o padrão de concentração mais baixa para os elementos analisados.

Elemento	$G_{\text{min.}}$	$G_{\text{máx}}$	$G_{\text{tab.}}$
Al	-1,22E+00	9,67E-01	2,29
Cu	-1,22E+00	1,53E+00	
Fe	-1,39E+00	9,97E-01	
K	-1,11E+00	9,11E-01	
Mg	-8,16E-01	1,90E+00	
Mn	-1,38E+00	1,00E+00	
Na	-9,55E-01	1,52E+00	
P	-1,01E+00	1,20E+00	
Pb	-1,02E+00	1,62E+00	
Si	-1,63E+00	9,83E-01	
V	-1,36E+00	1,41E+00	
Zn	-1,71E+00	9,15E-01	

Tabela 21: Valores de G mínimo e máximo para o padrão de concentração mais alta para os elementos analisados.

Elemento	G _{min.}	G _{máx}	G _{tab.}
Al	-9,73E-01	6,11E-01	2,29
Cu	-1,31E+00	1,12E+00	
Fe	-9,97E-01	9,87E-01	
K	-1,46E+00	1,13E+00	
Mg	-1,78E+00	1,22E+00	
Mn	-1,11E+00	1,03E+00	
Na	-9,77E-01	1,03E+00	
P	-1,75E+00	7,61E-01	
Pb	-1,42E+00	9,24E-01	
Si	-1,14E+00	1,03E+00	
V	-1,21E+00	1,15E+00	
Zn	-1,77E+00	5,92E-01	

Repetibilidade

É o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de uma mesma amostra ou padrão, efectuadas sob as mesmas condições de medição, tal como, mesmo procedimento, mesmo analista, instrumento usado sob as mesmas condições, mesmo local e repetições num pequeno intervalo de tempo. A repetibilidade pode ser expressa em termos da dispersão dos resultados e pode ser determinada por meio da análise de padrões, material de referência ou adição de pequenas concentrações à solução do branco (GUIA RELACRE 13, 2000).

O limite de repetibilidade é o valor a partir do qual se deve situar, com uma probabilidade de 95%, a diferença absoluta entre dois resultados obtidos nas condições referidas: $|x_i - x_{i-1}| \leq r$ (Guia RELACRE 13, 2000). O limite de repetibilidade (r) dá-nos a capacidade de decidir se a diferença entre duplicados de uma amostra é significativa.

A tabela 22 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do cálcio.

Tabela 22: Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade para o cálcio.

Padrão	X_1	x_2	x_3	Média	S_{ri}	r	$ x_2 - x_1 $	$ x_3 - x_2 $	$CV_r \%$
P3	1,33E-01	1,38E-01	1,32E-01	1,34E-01	3,20E-03	9,00E-03	4,70E-03	6,10E-03	2,40E+00
P4	4,56E-01	4,56E-01	4,59E-01	4,57E-01	1,60E-03	4,60E-03	3,00E-04	2,70E-03	3,60E-01
P5	7,89E-01	8,00E-01	7,96E-01	7,95E-01	5,90E-03	1,65E-02	1,16E-02	3,90E-03	7,41E-01
P6	1,49E+00	1,46E+00	1,47E+00	1,47E+00	1,99E-02	5,58E-02	3,95E-02	1,50E-02	1,35E+00

S_{ri} – desvio padrão de repetibilidade

CV_r – coeficiente de variação de repetibilidade, expresso em %

Observando a tabela 22 verificamos que, para os padrões, a diferença absoluta entre dois resultados consecutivos ($x_2 - x_1$ e $x_3 - x_2$) é sempre inferior ao valor do limite de repetibilidade, o que significa que os resultados apresentam boa repetibilidade. Outro facto que pode demonstrar esta conclusão, é o valor do coeficiente de variação de repetibilidade ser relativamente pequeno, ou seja inferior a 10%, valor aceite pelo Laboratório Central de Análises (Guia RELACRE 13, 2000).

Também para os restantes elementos analisados, se verifica que o coeficiente de variação de repetibilidade é inferior a 10%. Podemos comprovar esta conclusão através dos resultados apresentados na tabela 23, que apresenta os valores de repetibilidade, e os respectivos valores do coeficiente de repetibilidade, para os restantes elementos analisados.

Tabela 23: Repetibilidade para os elementos analisados.

Elemento	r	$CV_r \%$
Al	1,87E-02	4,63E-01
Cu	2,34E-02	5,73E-01
Fe	8,66E-02	1,86E+00
K	7,28E-02	1,88E+00
Mg	1,04E-01	1,63E+00
Mn	5,30E-02	1,12E+00
Na	2,70E-02	5,41E-01
P	1,48E-02	3,76E-01
Pb	2,77E-01	8,05E+00
Si	1,01E-02	2,23E-01
V	2,92E-02	7,35E-01
Zn	1,79E-02	4,56E-01

Precisão intermédia

A precisão intermédia é a precisão avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes mas definindo exactamente a(s) condição(ões) a variar, tais como, diferentes analistas, diferentes equipamentos ou diferentes épocas. Esta medida de precisão é considerada a mais representativa da variabilidade dos resultados num laboratório e, como tal, é a mais aconselhável. Para determinar a precisão intermédia de um método, efectuem-se várias medições em replicado, duplicado ou em ensaio único, sobre a mesma amostra nas condições predefinidas, sendo o cálculo efectuado a partir dos resultados obtidos após eliminação de resultados aberrantes (Guia RELACRE 13, 2000).

Nas tabelas 24 e 25 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o cálcio.

Tabela 24: Intensidade do sinal dos padrões P1 e P2 usados para a determinação da precisão intermédia do cálcio.

	X ₁ (µg/g)	Média	(x ₁ -média) ²
Padrão P1	4,40E-02	4,31E-02	7,74E-07
	4,34E-02		7,84E-08
	4,33E-02		3,24E-08
	4,31E-02		4,00E-10
	4,18E-02		1,74E-06
Padrão P2	7,32E-02	7,69E-02	1,35E-05
	7,13E-02		3,11E-05
	7,92E-02		5,38E-06
	7,86E-02		2,96E-06
	8,21E-02		2,73E-05
Soma			8,29E-05
Si _(T)	3,22E-03		
Rz	9,01E-03		

Tabela 25: Intensidade do sinal dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia do cálcio.

	X ₁ (µg/g)	média	(x ₁ -média) ²
Padrão P7	1,92E+00	2,10+00	3,43E-02
	1,90E+00		4,12E-02
	2,21E+00		1,07E-02
	2,23E+00		1,73E-02
	2,26E+00		2,34E-02
Padrão P8	2,57E+00	2,90E+00	1,14E-01
	2,55E+00		1,25E-01
	3,14E+00		5,61E-02
	3,13E+00		5,08E-02
	3,13E+00		5,25E-02
Soma			5,25E-01
Si _(T)	2,56E-01		
Rz	7,18E-01		

Os valores da precisão intermédia, para os vários elementos em estudo, estão apresentados na tabela 26.

Tabela 26: Precisão intermédia para os diversos elementos analisados.

	Padrões conc. Baixa	Padrões conc. Alta
Elemento	Si_(T)	Si_(T)
Al	4,63E-02	8,27E-02
Cu	1,30E-03	9,21E-02
Fe	1,06E-02	5,21E-01
K	6,73E-02	3,46E-02
Mg	1,25E-03	5,82E-02
Mn	9,44E-03	5,30E-01
Na	7,39E-02	4,38E-01
P	2,16E-02	7,08E-02
Pb	1,30E-03	2,54E-01
Si	2,20E-02	3,36E-01
V	7,52E-04	1,80E-02
Zn	1,62E-03	6,17E-02

A precisão intermédia avalia a análise de uma mesma amostra, variando uma ou várias condições. Neste trabalho escolheu-se variar o factor tempo, isto é, a mesma amostra foi analisada em dias diferentes. Pela análise das tabelas 24, 25 e 26 podemos verificar que os valores obtidos para a precisão intermédia são aceitáveis uma vez que, o valor obtido é sempre inferior ao valor do limite de precisão intermédia (R_z), para todos os elementos analisados. O valor mais pequeno foi obtido para o padrão de calibração mais baixo do vanádio, ou seja, é o que elemento que tem melhor precisão. O valor mais elevado foi obtido para o padrão de calibração mais alto do manganês.

3.2.1.2 – Exactidão

Este tipo de avaliação tem como objectivo essencial o conhecimento da exactidão dos métodos de ensaio. É definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como verdadeiro. O uso de materiais de referência certificados (MRC) constitui uma excelente ferramenta no controlo externo da qualidade de uma análise química. Sempre que possível, devem ser utilizados na validação de métodos, e o valor obtido deve ser comparado com o certificado, determinando-se o erro e a exactidão da análise. Para esta comparação podem ser utilizados diversos processos, entre os quais, erro relativo, teste de hipótese (teste t), factor de desempenho Z (Z-score) e erro normalizado (Guia RELACRE 13, 2000).

- Ensaio de recuperação

Quando estamos a efectuar uma análise é importante saber se existem, ou não, interferências de outras substâncias eventualmente presentes na matriz da amostra. Para avaliar as interferências podem ser efectuados teste de recuperação utilizando uma série de amostras, com a mesma matriz, em que apenas se varia a concentração do analito em proporções bem conhecidas e ao longo de toda a gama de trabalho. Normalmente utiliza-se o método da adição padrão (Guia RELACRE 13,2000). O método envolve a adição de um ou mais incrementos de padrão (spikes) a alíquotas iguais de amostra e posterior diluição. O padrão fica sujeito à mesma matriz da amostra, tal como o analito, sendo o aumento do sinal devido ao padrão adicionado e o sinal original devido ao analito (Charana, 2008).

A selectividade de um método é a capacidade que esse método tem para identificar e distinguir um analito específico numa mistura complexa, sem interferência dos outros

componentes. Um método é específico quando permite discriminar o analito relativamente a outras substâncias, eventualmente presentes na amostra a analisar, ou seja, quando garante que a grandeza medida provém apenas do analito. É necessário averiguar a existência ou não de interferências de outras substâncias eventualmente presentes na amostra. Um método analítico é considerado específico e selectivo quando, após a realização de testes de recuperação, se verificar que a taxa de recuperação está entre 75% e 125% (Guia RELACRE 13, 2000).

A tabela 27 contém os valores da recuperação obtida para cada uma das amostras.

Tabela 27: Ensaios de recuperação para o cálcio nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra ($\mu\text{g/g}$)	Conc. spike adicionado ($\mu\text{g/g}$)	Conc. amostra + spike ($\mu\text{g/g}$)	Recuperação (%)
A	2,20E-02	4,77E-01	4,75E-01	94,9
B	2,05E-02	4,77E-01	5,46E-01	110
C	1,48E-02	4,77E-01	5,44E-01	111

Como podemos verificar através da tabela 27, todas as amostras tiveram uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

Tendo em atenção os resultados obtidos para os restantes elementos em análise, verifica-se que, para a maioria dos elementos, os ensaios de recuperação estão dentro do intervalo desejado. Esta conclusão pode ser fundamentada através dos valores apresentados na tabela 28, que apresenta os valores da recuperação obtidos para as amostras analisadas.

Podemos também concluir que o método utilizado é selectivo e específico uma vez que, para a maioria dos elementos analisados, os ensaios de recuperação estão dentro do intervalo esperado.

Tabela 28: Valores da recuperação obtidos para os vários elementos.

Elemento	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Al	87,7 %	93,8 %	105 %
Cu	88,7 %	109 %	114 %
Fe	93,9 %	104 %	120 %
K	90,1 %	93,3 %	83,8 %
Mg	84,3 %	91,3 %	105 %
Mn	87,3 %	98,4 %	119 %
Na	< 75 %	87,2 %	80,6 %
P	71,5 %	71,0 %	77,9 %
Pb	76,5 %	86,7 %	85,9 %
Si	103 %	102 %	> 125 %
V	84,3 %	94,1 %	105 %
Zn	80,1 %	88,5 %	101 %

- Erro relativo

Exprime a componente de erros sistemáticos. Como o laboratório é que define qual o grau de exigência, em termos de exactidão do método, está definido no método de utilização que o valor do erro relativo deve ser sempre inferior a 10%, valor máximo admissível pelo Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, para este tipo de matriz. Os valores apresentados na tabela 29 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do cálcio, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela 29: Erro relativo para os padrões de calibração do cálcio.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P1	4,41E-02 ± 2,10E-03	3,40E-03	6,23
P2	7,62E-02 ± 4,90E-03	7,90E-03	1,54
P3	1,49E-01 ± 1,03E-02	1,66E-02	3,82
P4	4,15E-01 ± 2,84E-02	4,58E-02	0,44
P5	7,09E-01 ± 6,03E-02	9,73E-02	0,13
P6	1,37E+00 ± 8,61E-02	1,39E-01	2,33
P7	2,09E+00 ± 1,25E-01	2,02E-01	1,46
P8	2,85E+00 ± 1,97E-01	3,18E-01	1,38

Observando a tabela 29 verificamos que todos os padrões têm um erro relativo inferior a 10%, tal como é pretendido.

Os resultados obtidos relativamente ao erro relativo variam de elemento para elemento: assim, para o Alumínio, o erro relativo varia entre 0,22% e 15,5%. Este último valor, referente ao padrão de concentração mais baixa, está acima dos 10%, e ocorre devido ao facto de a concentração deste padrão ser bastante próxima do valor do limite de detecção para este elemento. Para o cobre isto já não se verifica, pois o erro relativo varia entre 0,01% e 4,33%. O valor deste parâmetro varia, para o ferro entre 0,32% e 9,30%; para o potássio entre 0,20% e 3,04%; para o magnésio entre 0,36% e 4,48%; para o manganês entre 0,02% e 4,34% e para o sódio de 0,43% a 8,81%. No caso do fósforo, a variação do valor do erro relativo é de 0,24% a 4,18%, no caso do chumbo é de 1,14% e 9,56% e no caso do vanádio é de 0,04% a 3,88%. Quer para o silício, quer para o zinco, o valor do erro relativo obtido para o padrão de concentração mais baixa é superior a 10%. Tal verifica-se, devido ao facto do valor do limite de detecção, de cada um destes elementos, ser próximo do valor da concentração do padrão de concentração mais baixa, respectivamente. Assim, o erro relativo, para o silício, varia de 0,12% a 22,3% e para o zinco varia de 0,01% a 11,6%.

- Teste de hipóteses – teste t

Este teste averigua a existência de erros sistemáticos associados à metodologia praticada. É determinado a partir da expressão:

$$t = \frac{(\text{média valor obtido} - \text{valor verdadeiro}) \sqrt{N}}{\text{desvio padrão}}$$

Posteriormente, o valor de t , em módulo, é comparado com o valor de t tabelado (para 95% de confiança e $N-1$ graus de liberdade). Toma-se como critério de aceitação:

- Se $|t| \leq t_{\text{tab}}$, não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório;
- Se $|t| > t_{\text{tab}}$, ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é não satisfatório (Guia RELACRE 13, 2000).

As tabelas 30, 31 e 32 apresentam os valores de t calculados, para que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela 30: Valores da concentração do padrão P2 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o cálcio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P2	6,98E-02	7,50E-02	4,61E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	7,32E-02				
	6,77E-02				
	6,55E-02				
	7,13E-02				
	7,92E-02				
	7,86E-02				
	8,39E-02				
	8,21E-02				
	9,02E-02				
Média	7,62E-02				
Desvio Padrão	7,90E-03				

Tabela 31: Valores da concentração do padrão P5 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o cálcio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P5	6,21E-01	4,13E-01	3,08E-02	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	6,16E-01				
	6,17E-01				
	6,14E-01				
	6,16E-01				
	8,04E-01				
	8,15E-01				
	7,89E-01				
	8,00E-01				
	7,96E-01				
Média	7,09E-01				
Desvio Padrão	9,73E-02				

Tabela 32: Valores da concentração do padrão P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o cálcio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P8,	2,52E+00	2,81E+00	3,87E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	2,55E+00				
	2,57E+00				
	2,54E+00				
	2,55E+00				
	3,14E+00				
	3,13E+00				
	3,17E+00				
	3,13E+00				
	3,17E+00				
Média	2,85E+00				
Desvio Padrão	3,18 E-01				

Ao observarmos as tabelas 30, 31 e 32 podemos verificar que os valores de t calculados são inferiores ao valor de t tabelado, com uma confiança de 95% e nove graus de liberdade.

A tabela 33 apresenta valores obtidos para o teste de hipótese, de todos os elementos analisados, para que possamos concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela 33: Teste de hipóteses para os elementos analisados.

Elemento	t _{calculado}	t _{tabelado}
Al	1,45E-01	2,26
Cu	8,32E-03	
Fe	9,84E-02	
K	1,29E+00	
Mg	3,10E-01	
Mn	8,39E-02	
Na	6,72E-01	
P	3,98E-01	
Pb	1,86E-01	
Si	2,36E-02	
V	1,98E-01	
Zn	1,97E-02	

De acordo com os resultados apresentados na tabela 33 verificamos que não é estatisticamente evidente a existência de erros sistemáticos e, portanto a análise é satisfatória para todos os elementos. Esta conclusão é obtida, pois os valores de t calculados são inferior ao valor de t tabelado para todos os elementos.

- Factor de desempenho – Z-SCORE

A determinação do valor de Z-SCORE, é outra maneira de avaliar o desempenho do laboratório. O seu cálculo é feito através da expressão:

$$Z = \frac{(\text{valor obtido} - \text{valor verdadeiro})}{\text{desvio padrão}}$$

A avaliação deste factor é feita segundo o Guia ISSO/CEI 43, de acordo com os resultados obtidos.

$|Z| \leq 2$: ensaio satisfatório;

$2 < |Z| \leq 3$: ensaio questionável;

$|Z| > 3$: ensaio incorrecto.

A tabela 34 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do cálcio.

Tabela 34: Factores de desempenho Z-score obtidos para o cálcio.

Padrão	Média	Desvio Padrão	 Z
P1	4,41E-02	3,40E-03	7,65E-01
P2	7,62E-02	7,90E-03	1,46E-01
P3	1,49E-01	1,66E-02	3,29E-01
P4	4,15E-01	4,58E-02	3,93E-02
P5	7,09E-01	9,73E-02	9,70E-03
P6	1,37E+00	1,39E-01	2,36E-01
P7	2,09E+00	2,02E-01	1,53E-01
P8	2,85E+00	3,18E-01	1,22E-01

Todos os resultados obtidos são satisfatórios. Como podemos ver a partir da tabela 34, o factor de desempenho Z é sempre inferior a 2.

O mesmo se verifica para os restantes elementos analisados. Em todos os casos, o valor obtido para o factor de desempenho Z-score, é inferior a 2. Podemos então concluir que o ensaio é satisfatório para todos os elementos analisados.

3.3 – Análise de amostras de biodiesel

A tabela 35 apresenta os valores obtidos para a concentração de cálcio em 3 amostras de biodiesel analisadas.

Tabela 35: Concentração de cálcio em amostras de biodiesel.

Amostra	Concentração µg/kg
A	2,20E+02
B	2,05E+02
C	1,48E+02

A tabela 36 contém os valores da concentração de cada um dos elementos analisados nas diferentes amostras.

Tabela 36: Concentração (em µg/Kg) dos elementos analisados nas várias amostras.

Elemento	Concentração A	Concentração B	Concentração C
Al (µg/Kg)	2,87E+02	2,90E+02	2,52E+02
Cu (µg/Kg)	1,42E+02	1,09E+02	9,51E+01
Fe (µg/Kg)	1,70E+02	1,42E+02	1,43E+02
K (µg/Kg)	4,48E+02	6,35E+02	6,71E+02
Mg (µg/Kg)	3,69E+02	3,40E+02	3,27E+02
Mn (µg/Kg)	1,35E+02	1,21E+02	1,16E+02
Na (µg/Kg)	7,91E+02	6,39E+02	5,38E+02
P (µg/Kg)	1,10E+03	1,13E+03	1,25E+03
Pb (µg/Kg)	9,66E+01	1,12E+02	1,38E+02
Si (µg/Kg)	< 6,38E+01	< 6,38E+01	< 6,38E+01
V (µg/Kg)	2,34E+02	2,35E+02	2,36E+02
Zn (µg/Kg)	2,27E+02	2,27E+2	2,38E+02

De acordo com os resultados apresentados na tabela 36 podemos concluir que a concentração dos elementos em estudo, nas amostras analisadas, estão de acordo com a legislação portuguesa em vigor.

Verificamos que o fósforo é o elemento com maior concentração nas amostras analisadas. Os restantes elementos aparecem, de uma maneira geral, com concentrações idênticas, ou seja, da mesma ordem de grandeza. A tabela 37 indica-nos os valores obtidos do teste Anova aplicado às amostras fornecidas. De acordo com esta tabela, também podemos verificar que as variâncias da concentração destes elementos, nas três amostras analisadas não são significativamente diferentes.

Tabela 37: Tabela Anova obtida a partir das concentrações dos elementos nas diferentes amostras.

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	2,99E+01	2	1,49E+01	1,41E-04	1,00E+00	3,32E+00
Dentro de grupos	3,19E+06	30	1,06E+05			
Total	3,19E+06	32				

3.4 – Conclusões

Após a elaboração deste trabalho, verificamos que o seu objectivo foi atingido, ou seja, foi possível validar o método de análise de vários elementos em amostras de biodiesel por ICP-OES, ficando o método implementado no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, o que constitui uma mais-valia para o laboratório. Os elementos validados foram: alumínio, cálcio, cobre, ferro, potássio, magnésio, manganês, sódio, fósforo, chumbo, silício, vanádio e zinco. Assim sendo, este laboratório passou a ter as aptidões necessárias para a análise destes elementos em amostras de biodiesel.

Ficou provado que, a espectrometria de emissão atómica com plasma induzido acoplado (ICP-OES) pode ser utilizada na análise dos elementos validados, em amostras de biodiesel. Esta técnica tem algumas vantagens, como por exemplo, capacidade de análise multi-elementar, alto poder de detecção, elevada precisão e pequeno tempo de análise, isto é, para efectuar a análise de uma amostra de biodiesel, quantificando 13 elementos o tempo de análise é aproximadamente 1 minuto.

Relativamente às amostras analisadas podemos dizer que, estatisticamente as amostras não são diferentes, o qual foi comprovado através de um teste de análise de variâncias (ANOVA). Podemos também observar que, para cada amostra analisada, a concentração dos elementos analisados apresenta valores da mesma ordem de grandeza.

As amostras analisadas apresentam uma concentração dos elementos validados, de acordo com a norma europeia (EN 14214) e a legislação em vigor.

Capítulo 4

Bibliografia

4.1 – Bibliografia

4.2 – Referências electrónicas

4.1 – Bibliografia

- Amoli, H.S., Porgam, A., Sadr, Z.B. & Mohanazadeh, F., **2006**, *Analysis of metal ions in crude oil by reversed-phase high performance liquid chromatography using short column*. Journal of Chromatography A 1118, 82-84.
- Amorim, F.A.C., Lima, D.C., Amaro, J.A.A., Vale, M.G.R. & Ferreira, S.L.C., **2007**, *Methods for Vanadium Determination in Fuel Oil by GF AAS with Microemulsification and Acid Digestion Sampling*. Journal Brazilian Chemistry Society Vol.18, N°8, 1566-1570.
- Anselmi, A., Tittarelli, P. & Katskov, D.A., **2002**, *Determination of trace elements in automotive fuels by filter furnace atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B 57, 403-411.
- ASTM, **2005**, *Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry*. D 5708-05.
- ASTM, **2005**, *Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry*. D 5863-00a.
- Bettinelli, M., Spezia, S., Baroni, U. & Bizzarri, G., **1995**, *Determination of Trace Elements in Fuel Oils by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Acid Mineralization of the Sample in a Microwave Oven*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry Vol. 10, 555-560.
- Brandão, G.P., Campos, R.C. & Luna, A.S., **2005**, *Determination of mercury in gasoline by cold vapour atomic absorption spectrometry with direct reduction in microemulsion media*. Spectrochimica Acta Part B 60, 625-631.
- Broekaert, J.A.C., **2005**, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Second, Completely Revised and Extended Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (Federal Republic of Germany).
- Carvalho, L.D.M., **2007**, *Validação de métodos de análise de águas por ICP-AES*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química - Universidade de Aveiro.
- Cassap, M. & Dr. Nash, M., *A Comparison of the Analysis of Biodiesel by Axial and Radial View ICPs*. Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK.

- Charana, A.P.M., **2008**, *Análise de metais em águas de consumo humano: comparação de métodos*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química – Universidade de Aveiro.
- Chaves, E.S.; Saint’Pierre, T.D.; Santos, E.J.; Tormen, L.; Bascuñan, V.L.A.F. & Curtius, A.J., **2008**, *Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation*. J. Braz. Chem. Soc. Vol. 00, No. 00.
- Dean, J. R., **1997**, *Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy*, 2nd ed., Jonh Wiley & Sons, Chichester.
- Edlund, M.; Visser, H. & Heitland, P., **2002**, *Analysis of biodiesel by argon-oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 17, 232-235.
- Geraldês, A.J.M., *Dioxinas e contaminação ambiental*. Trabalho realizado no âmbito da disciplina de Toxicologia e Análises Toxicológicas I no ano lectivo 2003/04. Laboratório de Toxicologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.
- Guia RELACRE 3: *Validação de resultados em laboratórios químicos*, **1996**, Lisboa
- Harris, D.C., **2003**, *Análise Química Quantitativa*. 6^a Edição. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- Kirk, R.E., **1985**, *Concise Encyclopedia of Chemical Technology*. A Wiley – Interscience publication. John Wiley & Sons.
- Korn, M.G.A., Santos, D.S.S., Welz, B., Vale, M.G.R., Teixeira, A.P., Lima, D.C. & Ferreira, S.L.C., **2007**, *Atomic spectrometric methods for the metals and metalloids in automotive fuels – A review*. Talanta 73, 1-11.
- Liang, L., Horvat, M. & Danilchik, P., **1996**, *A novel analytical method for determination of pictogram levels of total mercury in gasoline and other petroleum based products*. The Science of the Total Environment 187, 57-64.
- Miranda, M.J., **2008**, *Estudos dos aspectos ambientais, socioeconómicos e do desempenho motor de crianças residentes nas proximidades do Ribeirão Anicuns, Goiânia-Go*. Dissertação de Mestrado. Universidade Católica de Goiás.
- Neto, P.R.C., Rossi, L.F.S., Zagonel, G.F. & Ramos, L.P., **2000**, *Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. Química Nova, 23 (4).
- Norma Europeia En 14214, **2002**, *Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods*. European Standard.

- Ozcan, M., & Akman, S., **2005**, *Determination of Cu, Co and Pb in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using aqueous standard addition in gasoline-ethanol-water three-component system*. Spectrochimica Acta Part B 60, 399-402.
- Pescara, I.C., **2008**, *Aplicação de microesferas de quitosana em um sistema de pré-concentração para a determinação de metais em combustíveis fósseis e biocombustíveis*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. Universidade de Brasília
- Santana, G.P., **2008**, *A toxicidade dos “metais pesados”* (consultado em: www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Metais_Pesados, a 8/04/2009).
- Roldan, P.S., Alcântara, I.L., Padilha, C.C.F. & Padilha, P.M., **2005**, *Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups*. Fuel 84, 305-309.
- Saint’Pierre, T.D., Dias, L.F., Maia, S.M. & Curtius, A.J., **2004**, *Determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in gasoline as emulsion by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with analyte addition and isotope dilution calibration techniques*. Spectrochimica Acta Part B 59, 551-558.
- Santos, E.J., Herrmann, A.B., Chaves, E.S., Vechiatto, W.W.D., Schoemberger, A.C., Frescura, V.L.A. & Curtius, A.J., **2007**, *Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 22, 1300-1303.
- Silva, J., **2006**, *Biorremocão de nitrogênio, fósforo e metais pesados (Fe, Mn, Cu, Zn) do efluente hidropônico, através do uso de Chlorella vulgaris*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Skoog, D.A., West, D.M. & Holler, F.J., **1996**, *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7th Edition. Saunders College Publishing.
- Souza, R.M., Leocádio, L.G. & Silveira, C.L.P., **2008**, *ICP OES Simultaneous Determination of Ca, Cu, Mg, Na and P in Biodiesel by Axial and Radial Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*. Analytical Letters 41, 1615-1622.
- Suarez, P.A.Z. & Meneghetti, S.M.P., **2007**, *70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil*. Quim. Nova vol. 30, nº8, 2068-2071.
- Teixeira, L.S.G., Rocha, R.B.S., Sobrinho, E.V., Guimarães, P.R.B., Pontes, L.A.M. & Teixeira, J.S.R., **2007**, *Simultaneous determination of copper and iron in automotive*

gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper. Talanta 72, 1073-1076.

4.2 – Referências electrónicas

- [1] Citado em: <http://www.ageneal.pt>, a 20/02/2009
- [2] Citado em: <http://members.aol.com/profchm/Petroref.html> (Petroleum Refinement Through Thermal Cracking, Catalytic Cracking, Polymerization, Alkylation, Hydrogenation and Reforming by: Emanuele B. Noel, July 29 2002).
- [3] Citado em: <http://www.wikipedia.pt>, a 15/02/2009
- [4] Citado em: <http://drashirleydecampos.com.br>, a 12/04/2009
- [5] Citado em: <http://madeira.quercus.pt>, 14/04/2009
- [6] Citado em: <http://www.petrobio.com.br>, 12/03/2009
- [7] Citado em: <http://www.mundodoquimico.hpg.com.pt>, 12/04/2009
- [8] <http://www.oligopharma.com.br/oligoelementos>

No CD abaixo são apresentados os anexos referentes a este trabalho.

Anexo I: Validação para a quantificação de Alumínio em biodiesel.

Anexo II: Validação para a quantificação de Cobre em biodiesel.

Anexo III: Validação para a quantificação de Ferro em biodiesel.

Anexo IV: Validação para a quantificação de Potássio em biodiesel.

Anexo V: Validação para a quantificação de Magnésio em biodiesel.

Anexo VI: Validação para a quantificação de Manganês em biodiesel.

Anexo VII: Validação para a quantificação de Sódio em biodiesel.

Anexo VIII: Validação para a quantificação de Fósforo em biodiesel.

Anexo IX: Validação para a quantificação de Chumbo em biodiesel.

Anexo X: Validação para a quantificação de Silício em biodiesel.

Anexo XI: Validação para a quantificação de Vanádio em biodiesel.

Anexo XII: Validação para a quantificação de Zinco em biodiesel.

Anexos

Anexo I

Validação para a quantificação de Alumínio em biodiesel

I.1 - Avaliação Indirecta**- Curva de calibração**

A tabela I.1 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do alumínio, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela I.1: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do alumínio.

Padrões	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Intensidade	1,51E+03	1,59E+03	1,66E+03	1,92E+03	3,01E+03	3,98E+03	6,52E+03	9,51E+03	1,21E+04
	1,47E+03	1,59E+03	1,66E+03	1,92E+03	2,55E+03	3,98E+03	6,38E+03	9,48E+03	1,22E+04
	1,49E+03	1,55E+03	1,73E+03	1,74E+03	2,67E+03	3,74E+03	6,68E+03	9,43E+03	1,15E+04
Média	1,49E+03	1,58E+03	1,68E+03	1,86E+03	2,74E+03	3,90E+03	6,53E+03	9,47E+03	1,19E+04
Desv. Pad.	2,05E+01	2,05E+01	4,09E+01	1,06E+02	2,42E+02	1,39E+02	1,50E+02	4,10E+02	3,91E+02

A tabela I.2 apresenta os parâmetros calculados para a determinação da curva de calibração.

Tabela I.2: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o alumínio.

Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P0	0,00	0,00	-8,56E-01	7,33E-01	1,45E+03	-3,01E+03	2,58E+03	9,05E+06
P1	4,20E-02	2,00E-03	-8,15E-01	6,64E-01	1,51E+03	-3,00E+03	2,44E+03	8,99E+06
P2	7,50E-02	6,00E-03	-7,81E-01	6,11E-01	1,62E+03	-2,89E+03	2,25E+03	8,32E+06
P3	1,43E-01	2,00E-02	-7,13E-01	5,09E-01	1,75E+03	-2,76E+03	1,97E+03	7,59E+06
P4	4,13E-01	1,71E-01	-4,43E-01	1,96E-01	2,76E+03	-1,74E+03	7,73E+02	3,04E+06
P5	7,08E-01	5,01E-01	-1,49E-01	2,20E-02	3,73E+03	-7,75E+02	1,15E+02	6,01E+05
P6	1,40E+00	1,97E+00	5,47E-01	3,00E-01	6,52E+03	2,02E+03	1,10E+03	4,07E+06
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,26E+00	1,59E+00	9,37E+03	4,87E+03	6,13E+03	2,37E+07
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,95E+00	3,81E+00	1,18E+04	7,28E+03	1,42E+04	5,31E+07
Média	8,56E-01	2,77E+00	0,00	9,36E-01	4,51E+03	4,04E-13	3,16E+04	1,32E+07
Soma	7,71E+00	1,50E+01	0,00	8,43E+00	4,06E+04	0,00	3,51E+03	1,18E+08

Os parâmetros da curva de calibração do alumínio são apresentados na tabela I.3.

Tabela I.3: Parâmetros da curva de calibração para o alumínio.

Parâmetro	Valor
r	0,9995
declive (b)	3,75E+03
ord. origem (a)	1,30E+03
S_{y/x}	1,36E+02
S_b	4,68E+01
S_a	6,05E+01

A figura I.1 apresenta a curva de calibração que foi obtida para o elemento alumínio.

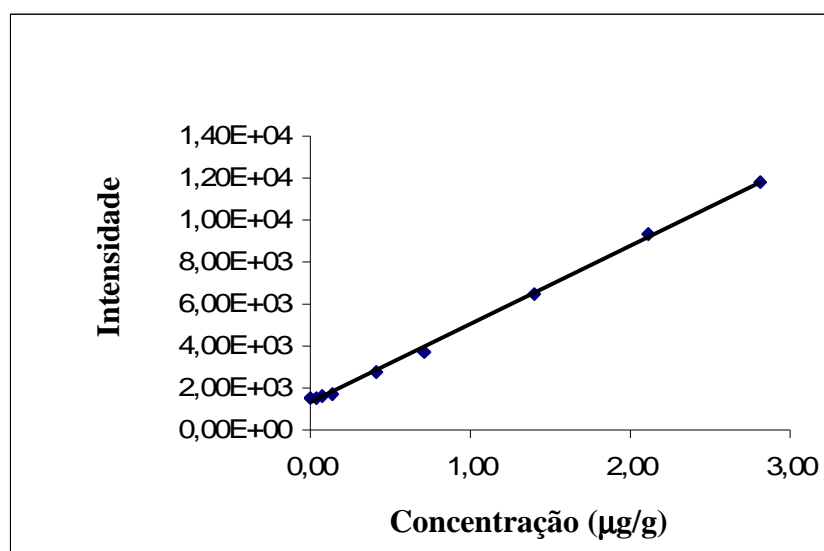


Figura I.1: Curva de calibração obtida para o alumínio.

A curva de calibração obtida para o alumínio é:

$$\text{Intensidade} = (1,30\text{E}+03 \pm 6,05\text{E}+01) + (3,75\text{E}+03 \pm 4,68\text{E}+01) \cdot \text{Concentração}$$

- Sensibilidade

$$\text{Sensibilidade} = (3,75\text{E}+03 \pm 4,68\text{E}+01)$$

- Desvio padrão e coeficiente de variação

$$S_m = 3,60E-02$$

$$CV_m = 4,24\%$$

- Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A tabela I.4 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o alumínio.

Tabela I.4: Limites analíticos para o alumínio.

Parâmetro	Valor
LD	128 µg/Kg
LQ	279 µg/Kg

- Gama de trabalho

A tabela I.5 apresenta os valores da intensidade para dois padrões de calibração do alumínio.

Tabela I.5: Intensidade do sinal para os padrões de alumínio de menor (P3) e de maior (P8) concentração.

Leituras	Intensidade P3	Intensidade P8
1	1,94E+03	1,21E+04
2	1,92E+03	1,22E+04
3	1,92E+03	1,24E+04
4	1,93E+03	1,23E+04
5	1,93E+03	1,23E+04
6	1,55E+03	1,14E+04
7	1,53E+03	1,13E+04
8	1,51E+03	1,11E+04
9	1,53E+03	1,15E+04
10	1,74E+03	1,13E+04
Média	1,75E+03	1,18E+04
Variância	3,90E+04	2,58E+05
PG	6,63 > 3,179 (F _{tab.})	

Como podemos ver pela tabela I.5, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Assim sendo, é necessário recorrer a uma calibração pesada.

- Calibração pesada

A tabela I.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada.

Tabela I.6: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do alumínio.

	xi	xi ²	yi	Syi	1/si ²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi ²
P0	0,00	0,00	1,50E+03	8,45E+01	1,40E-04	4,14E+00	0,00	6,20E+03	0,00	0,00
P1	4,15E-02	1,70E-03	1,51E+03	1,33E+02	5,64E-05	1,67E+00	6,92E-02	2,51E+03	1,04E+02	2,87E-03
P2	7,50E-02	5,60E-03	1,62E+03	1,64E+02	3,73E-05	1,10E+00	8,27E-02	1,79E+03	1,34E+02	6,20E-03
P3	1,43E-01	2,04E-02	1,75E+03	1,97E+02	2,56E-05	7,57E-01	1,08E-01	1,33E+03	1,89E+02	1,55E-02
P4	4,13E-01	1,71E-01	2,76E+03	2,94E+02	1,15E-05	3,41E-01	1,41E-01	9,42E+02	3,89E+02	5,82E-02
P5	7,08E-01	5,01E-01	3,73E+03	2,95E+02	1,15E-05	3,40E-01	2,41E-01	1,27E+03	8,99E+02	1,70E-01
P6	1,40E+00	1,97E+00	6,52E+03	3,31E+02	9,14E-06	2,70E-01	3,79E-01	1,76E+03	2,47E+03	5,32E-01
P7	2,12E+00	4,48E+00	9,37E+03	3,32E+02	9,07E-06	2,68E-01	5,67E-01	2,51E+03	5,31E+03	1,20E+00
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,18E+04	5,08E+02	3,87E-06	1,14E-01	3,21E-01	1,35E+03	3,78E+03	9,01E-01
Soma	7,71E+00	1,50E+01	4,05E+04	2,34E+03	3,05E-04	9,00E+00	1,91E+00	1,96E+04	1,33E+04	2,89E+00
Média	8,56E-01	1,67E+00	4,51E+03	2,60E+02	3,39E-05	1,00E+00	0,212E+00	2,18E+03	1,48E+03	3,21E-01

A curva de calibração pesada obtida para o alumínio é:

$$\text{Intensidade}_w = (1,40E+03 \pm 1,22E-02) + (3,67E+03 \pm 1,27E+02) * \text{Concentração}_w$$

- Linearidade

$$DS^2 = -1,01E+16$$

$$PG = -5,00$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}} (5,00 < 5,35)$, concluímos que a função é linear.

-Precisão

Teste de Grubbs

A tabela I.8 e I.10 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

As tabelas I.7 e I.9 contêm os valores da concentração de alumínio, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

Tabela I.7: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o alumínio.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	1,72E-01	5,68E-02	1,21E-01	5,27E-02
2	1,66E-01	6,14E-02		
3	1,67E-01	6,33E-02		
4	1,69E-01	6,80E-02		
5	1,68E-01	1,66E-01		
6	6,80E-02	1,67E-01		
7	6,14E-02	1,68E-01		
8	5,68E-02	1,69E-01		
9	6,33E-02	1,72E-01		

Tabela I.8: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o alumínio.

$G_{\text{tab.}}$	2,29
$G_{\text{min.}}$	-1,22E+00
$G_{\text{máx.}}$	9,67E-01

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Tabela I.9: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o alumínio.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	2,88E+00	2,63E+00	2,80E+00	1,36E-01
2	2,92E+00	2,67E+00		
3	2,96E+00	2,67E+00		
4	2,93E+00	2,69E+00		
5	2,94E+00	2,72E+00		
6	2,69E+00	2,88E+00		
7	2,67E+00	2,92E+00		
8	2,63E+00	2,93E+00		
9	2,72E+00	2,94E+00		
10	2,67E+00	2,96E+00		

Tabela I.10: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o alumínio.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-9,73E-01
G_{máx.}	6,11E-01

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Repetibilidade

A tabela I.11 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do alumínio.

Tabela I.11: Limite de repetibilidade e coeficiente de repetibilidade para o alumínio.

Padrão	x₁	x₂	x₃	Média	S_{ri}	r	 x₂ - x₁ 	 x₃ - x₂ 	CVr %
P3	1,66E-01	1,67E-01	1,68E-01	1,67E-01	7,87E-04	2,20E-03	8,34E-04	7,39E-04	4,72E-01
P4	4,59E-01	4,61E-01	4,62E-01	4,61E-01	1,80E-03	5,03E-03	2,62E-03	8,17E-04	3,90E-01
P5	7,16E-01	7,15E-01	7,19E-01	7,17E-01	1,73E-03	4,84E-03	9,88E-04	3,37E-03	2,41E-01
P6	1,45E+00	1,45E+00	1,44E+00	1,44E+00	6,68E-03	1,87E-02	1,09E-03	1,10E-02	4,63E-01

Precisão intermédia

Nas tabelas I.12 e I.13 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o alumínio.

Tabela I.12: Intensidade dos sinais dos padrões P3 e P4 usados para a determinação da precisão intermédia para o alumínio.

	x ₁ (µg/g)	média	(x ₁ -média) ²
Padrão P3	1,66E-01	1,57E-01	7,56E-05
	1,67E-01		9,08E-05
	1,69E-01		1,30E-04
	1,68E-01		1,05E-04
	1,17E-01		1,59E-03
Padrão P4	4,61E-01	4,16E-01	2,00E-03
	4,59E-01		1,78E-03
	4,62E-01		2,08E-03
	3,34E-01		6,83E-03
	3,67E-01		2,48E-03
Soma			1,72E-02
Si _(T)	4,63E-02		
Rz	1,30E-01		

Tabela I.13: Intensidade dos sinais dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia para o alumínio.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P7	2,19E+00	2,19E+00	1,04E-06
	2,19E+00		3,84E-07
	2,18E+00		5,16E-05
	2,17E+00		4,40E-04
	2,22E+00		7,03E-04
Padrão P8	2,88E+00	2,78E+00	1,17E-02
	2,92E+00		1,98E-02
	2,69E+00		8,17E-03
	2,67E+00		1,09E-02
	2,72E+00		2,94E-03
Soma			5,47E-02
Si_(T)	8,27E-02		
Rz	2,32E-01		

I.2 – Exactidão

- Ensaio de recuperação

A tabela I.14 contém os valores da recuperação obtida para cada uma das amostras.

Tabela I.14: Ensaio de recuperação para o alumínio nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra (µg/g)	Conc. spike (µg/g)	Conc. amostra + spike (µg/g)	Recuperação (%)
A	2,87E-02	4,77E-01	4,47E-01	87,7
B	2,90E-02	4,77E-01	4,76E-01	93,8
C	2,52E-02	4,77E-01	5,28E-01	105

Como podemos verificar através da tabela I.14, todas as amostras tiveram uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

- Erro relativo

Os valores apresentados na tabela I.15 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do alumínio, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela I.15: Erro relativo para os padrões de calibração do alumínio.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P3	1,21E-01 ± 3,27E-02	5,27E-02	15,5
P4	3,91E-01 ± 4,87E-02	7,85E-02	5,36
P5	6,49E-01 ± 4,87E-02	7,86E-02	8,24
P6	1,39E+00 ± 5,47E-02	8,83E-02	0,66
P7	2,16E+00 ± 5,49E-02	8,86E-02	1,85
P8	2,80E+00 ± 8,41E-02	1,36E-01	0,220

Os valores obtidos para o erro relativo para os padrões são inferiores a 10%, tal como é pretendido.

- Teste de hipóteses – Teste t

As tabelas I.16, I.17 e I.18 apresentam os valores de t calculados, para o alumínio, de modo a que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela I.16: Valores da concentração de P3 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o alumínio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	 t_{cal.} 	t_{tab.}	Conclusão
P3	1,72E-01	1,43E-01	1,33E+00	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	1,66E-01				
	1,67E-01				
	1,69E-01				
	1,68E-01				
	6,80E-02				
	6,14E-02				
	5,68E-02				
	6,33E-02				
	1,17E-01				
Média	1,21E-01				
Desvio Padrão	5,27E-02				

Tabela I.17: Valores da concentração de P4 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o alumínio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P4	4,66E-01	4,13E-01	0,891	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	4,61E-01				
	4,59E-01				
	4,62E-01				
	4,67E-01				
	3,03E-01				
	3,34E-01				
	2,99E-01				
	2,93E-01				
	3,67E-01				
Média	3,91E-01				
Desvio Padrão	7,85E-02				

Tabela I.18: Valores da concentração de P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o alumínio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P8	2,88E+00	2,81E+00	0,145	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	2,92E+00				
	2,96E+00				
	2,93E+00				
	2,94E+00				
	2,69E+00				
	2,67E+00				
	2,63E+00				
	2,72E+00				
	2,67E+00				
Média	2,80E+00				
Desvio Padrão	1,36E-01				

- Factor de desempenho – Z-SCORE

A tabela I.19 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do alumínio.

Tabela I.19: Factores de desempenho Z-score obtidos para o alumínio.

Padrão	Média	Desvio Padrão	 Z
P3	1,21E-01	5,27E-02	4,21E-01
P4	3,91E-01	7,85E-02	2,82E-01
P5	6,49E-01	7,86E-02	7,42E-01
P6	1,39E+00	8,83E-02	1,05E-01
P7	2,16E+00	8,86E-02	4,41E-01
P8	2,80E+00	1,36E-01	4,58E-02

Como o valor de Z é inferior a 2 para todos os padrões, concluímos que os ensaios são satisfatórios.

I.3 – Análise de amostras de biodiesel

A tabela I.20 mostra-nos os valores obtidos da concentração de alumínio nas amostras analisadas.

Tabela I.20: Concentração de alumínio em amostras de biodiesel.

Amostra	Concentração (µg/Kg)
A	2,87E+02
B	2,90E+02
C	2,52E+02

Anexo II

Validação para a quantificação de Cobre em biodiesel

II.1 - Avaliação Indirecta

- Curva de calibração

A tabela II.1 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do cobre, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela II.1: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do cobre.

Padrões	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Intensidade	2,29E+02	3,01E+03	5,01E+03	9,60E+03	3,01E+04	4,77E+04	1,00E+05	1,49E+05	1,99E+05
	2,70E+02	3,03E+03	4,99E+03	9,59E+03	3,00E+04	5,38E+04	9,96E+04	1,50E+05	2,10E+05
	2,25E+02	3,04E+03	5,19E+03	1,01E+04	3,18E+04	5,39E+04	1,05E+05	1,59E+05	2,12E+05
Média	2,41E+02	3,02E+03	5,06E+03	9,75E+03	3,06E+04	5,18E+04	1,02E+05	1,53E+05	2,07E+05
Desv. Pad.	2,51E+01	1,34E+01	1,14E+02	2,74E+02	9,87E+02	3,52E+03	3,16E+03	5,21E+03	7,00E+03

A tabela II.2 apresenta os parâmetros calculados para a determinação da curva de calibração.

Tabela II.2: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o cobre.

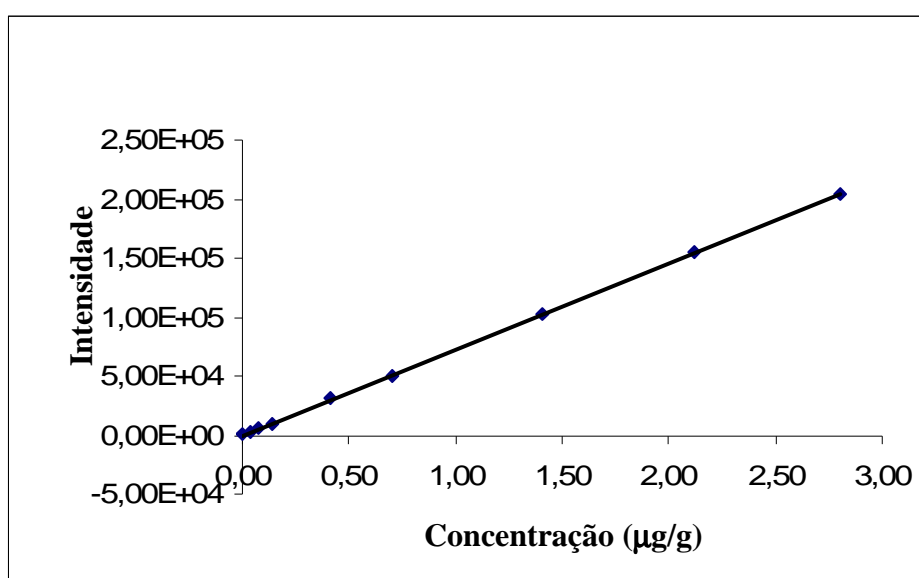
Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P0	0,00	0,00	-8,56E-01	7,33E-01	2,74E+02	-6,20E+04	5,31E+04	3,85E+09
P1	4,15E-02	1,72E-03	-8,15E-01	6,64E-01	3,04E+03	-5,93E+04	4,83E+04	3,51E+09
P2	7,50E-02	5,63E-03	-7,81E-01	6,11E-01	5,10E+03	-5,72E+04	4,47E+04	3,27E+09
P3	1,43E-01	2,04E-02	-7,13E-01	5,09E-01	9,89E+03	-5,24E+04	3,74E+04	2,75E+09
P4	4,13E-01	1,71E-01	-4,43E-01	1,96E-01	3,09E+04	-3,14E+04	1,39E+04	9,87E+08
P5	7,08E-01	5,01E-01	-1,49E-01	2,21E-02	5,08E+04	-1,15E+04	1,71E+03	1,32E+08
P6	1,40E+00	1,97E+00	5,47E-01	3,00E-01	1,02E+05	3,96E+04	2,17E+04	1,56E+09
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,26E+00	1,59E+00	1,54E+05	9,21E+04	1,16E+05	8,49E+09
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,95E+00	3,80E+00	2,04E+05	1,42E+05	2,77E+05	2,02E+10
Média	8,56E-01	1,67E+00	4,93E-17	9,36E-01	6,23E+04	9,70E-12	6,82E+04	4,97E+09
Soma	7,71E+00	1,50E+01	0,00	8,43E+00	5,61E+05	0,00	6,14E+05	4,48E+10

Os parâmetros da curva de calibração do cobre são apresentados na tabela II.3.

Tabela II.3: Parâmetros da curva de calibração para o cobre.

Parâmetro	Valor
r	1,000
declive (b)	7,29E+04
ord. origem (a)	-1,04E+02
$S_{y/x}$	5,10E+02
S_b	1,76E+02
S_a	2,27E+02

A figura II.1 apresenta a curva de calibração que foi obtida para o elemento cobre.

**Figura II.1: Curva de calibração obtida para o cobre.**

A curva de calibração obtida para o cobre é:

$$\text{Intensidade} = (-1,04\text{E}+02 \pm 4,47\text{E}+02) + (7,29\text{E}+04 \pm 3,44\text{E}+02) \cdot \text{Concentração}$$

- Sensibilidade

$$\text{Sensibilidade} = (7,29\text{E}+04 \pm 3,44\text{E}+02)$$

- Desvio padrão e coeficiente de variação

$$S_m = 7,00E-03$$

$$CV_m = 0,817 \%$$

- Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A tabela II.4 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o cobre.

Tabela II.4: Limites analíticos para o cobre.

Parâmetro	Valor
LD	12,6 µg/Kg
LQ	27,6 µg/Kg

- Gama de trabalho

A tabela II.5 apresenta os valores da intensidade para dois padrões de calibração do cobre.

Tabela II.5: Intensidade do sinal para os padrões de cobre de menor (P0) e de maior (P8) concentração.

Leituras	Intensidade P0	Intensidade P8
1	2,29E+02	1,92E+05
2	1,93E+02	1,99E+05
3	1,92E+02	1,96E+05
4	4,36E+02	1,97E+05
5	2,70E+02	1,95E+05
6	6,79E+02	2,10E+05
7	2,25E+02	2,14E+05
8	1,79E+02	2,12E+05
9	1,63E+02	2,14E+05
10	1,70E+02	2,15E+05
Média	2,74E+02	2,04E+05
Variância	2,67E+04	8,59E+07
PG	3,22E+03 > 3,179 (F _{tab.})	

Como podemos ver pela tabela II.5, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Assim sendo, é necessário recorrer a uma calibração pesada.

- Calibração pesada

A tabela II.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada.

Tabela II.6: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do cobre.

	xi	xi ²	yi	Syi	1/si ²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi ²
P0	0,00	0,00	2,74E+02	1,63E+02	3,75E-05	5,55E-01	0,00	1,52E+02	0,00	0,00
P1	4,15E-02	1,70E-03	3,04E+03	4,34E+01	5,31E-04	7,86E+00	3,26E-01	2,39E+04	9,90E+02	1,35E-02
P2	7,50E-02	5,60E-03	5,10E+03	1,82E+02	3,01E-05	4,46E-01	3,35E-02	2,27E+03	1,71E+02	2,51E-03
P3	1,43E-01	2,04E-02	9,89E+03	3,40E+02	8,64E-06	1,28E-01	1,83E-02	1,26E+03	1,81E+02	2,62E-03
P4	4,13E-01	1,71E-01	3,09E+04	1,26E+03	6,33E-07	9,37E-03	3,87E-03	2,90E+02	1,20E+02	1,60E-03
P5	7,08E-01	5,01E-01	5,08E+04	3,49E+03	8,20E-08	1,21E-03	8,59E-04	6,17E+01	4,37E+01	6,08E-04
P6	1,40E+00	1,97E+00	1,02E+05	4,92E+03	4,14E-08	6,12E-04	8,59E-04	6,24E+01	8,75E+01	1,21E-03
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,54E+05	6,48E+03	2,38E-08	3,53E-04	7,47E-04	5,45E+01	1,15E+02	1,58E-03
P8	2,81E+00	7,88E+00	2,04E+05	9,27E+03	1,16E-08	1,72E-04	4,84E-04	3,52E+01	9,89E+01	1,36E-03
Soma	7,71E+00	1,50E+01	5,61E+05	2,61E+04	6,08E-04	9,00E+00	3,85E-01	2,80E+04	1,81E+03	2,50E-02
Média	8,56E-01	1,67E+00	6,23E+04	2,90E+03	6,75E-05	1,00E+00	4,27E-02	3,12E+03	2,01E+02	2,78E-03

A curva de calibração pesada obtida para o cobre é:

$$\text{Intensidade}_w = (8,56E+01 \pm 3,43E-03) + (7,09E+04 \pm 1,27E+02) * \text{Concentração}_w$$

- Linearidade

$$DS^2 = -8,79E+21$$

$$PG = -5,00$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}} (5,00 < 5,35)$, concluímos que a função é linear.

-Precisão

Teste de Grubbs

A tabela II.8 e II.10 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

As tabelas II.7 e II.9 contêm os valores da concentração de cobre, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

Tabela II.7: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o cobre.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	4,27E-02	4,23E-02	4,31E-02	5,96E-04
2	4,25E-02	4,23E-02		
3	4,23E-02	4,25E-02		
4	4,30E-02	4,27E-02		
5	4,31E-02	4,30E-02		
6	4,23E-02	4,31E-02		
7	4,35E-02	4,35E-02		
8	4,37E-02	4,36E-02		
9	4,40E-02	4,37E-02		
10	4,36E-02	4,40E-02		

Tabela II.8: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o cobre.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,22E+00
G_{máx.}	1,53E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Tabela II.9: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o cobre.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	2,64E+00	2,64E+00	2,81E+00	1,27E-01
2	2,73E+00	2,68E+00		
3	2,69E+00	2,69E+00		
4	2,71E+00	2,71E+00		
5	2,68E+00	2,73E+00		
6	2,89E+00	2,89E+00		
7	2,94E+00	2,91E+00		
8	2,91E+00	2,94E+00		
9	2,94E+00	2,94E+00		
10	2,95E+00	2,95E+00		

Tabela II.10: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o cobre.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,31E+00
G_{máx.}	1,12E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Repetibilidade

A tabela II.11 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do cobre.

Tabela II.11: Limite de repetibilidade e coeficiente de repetibilidade para o cobre.

Padrão	x₁	x₂	x₃	Média	S_{ri}	r	 x₂ - x₁ 	 x₃ - x₂ 	CVr %
P3	1,42E-01	1,41E-01	1,42E-01	1,42E-01	5,22E-04	1,46E-03	7,95E-04	9,84E-04	3,68E-01
P4	4,11E-01	4,15E-01	4,13E-01	4,13E-01	1,72E-03	4,81E-03	3,42E-03	1,39E-03	4,16E-01
P5	7,42E-01	7,40E-01	7,41E-01	7,41E-01	9,98E-04	2,80E-03	1,99E-03	8,71E-04	1,35E-01
P6	1,45E+00	1,46E+00	1,46E+00	1,46E+00	8,35E-03	2,34E-02	1,39E-02	9,82E-04	5,73E-01

Precisão intermédia

Nas tabelas II.12 e II.13 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o cobre.

Tabela II.12: Intensidade dos sinais dos padrões P1 e P2 usados para a determinação da precisão intermédia para o cobre.

	x_1 (µg/g)	média	$(x_1 - \text{média})^2$
Padrão P1	4,30E-02	4,32E-02	3,45E-08
	4,31E-02		8,69E-09
	4,27E-02		2,01E-07
	4,35E-02		8,53E-08
	4,36E-02		1,89E-07
Padrão P2	7,01E-02	7,19E-02	3,37E-06
	7,27E-02		5,77E-07
	6,99E-02		4,14E-06
	7,33E-02		1,86E-06
	7,37E-02		3,06E-06
Soma			1,35E-05
Si _(T)	1,30E-03		
Rz	3,64E-03		

Tabela II.13: Intensidade dos sinais dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia para o cobre.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão 7	2,05E+00	2,11E+00	3,20E-03
	2,04E+00		4,55E-03
	2,06E+00		1,71E-03
	2,18E+00		5,50E-03
	2,20E+00		8,32E-03
Padrão 8	2,73E+00	2,78E+00	2,67E-03
	2,69E+00		9,63E-03
	2,71E+00		6,10E-03
	2,89E+00		1,10E-02
	2,91E+00		1,51E-02
Soma			6,78E-02
Si_(T)	9,21E-02		
Rz	2,58E-01		

II.2 – Exactidão

- Ensaio de recuperação

A tabela II.14 contém os valores da recuperação obtida para cada uma das amostras.

Tabela II.14: Ensaio de recuperação para o cobre nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra ($\mu\text{g/g}$)	Conc. spike ($\mu\text{g/g}$)	Conc. amostra + spike ($\mu\text{g/g}$)	Recuperação (%)
A	8,96E-03	4,77E-01	4,32E-01	88,7
B	6,57E-03	4,77E-01	5,25E-01	109
C	6,77E-03	4,77E-01	5,52E-01	114

Como podemos verificar através da tabela II.14, todas as amostras tiveram uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

- Erro relativo

Os valores apresentados na tabela II.15 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do cobre, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela II.15: Erro relativo para os padrões de calibração do cobre.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P1	4,31E-02 ± 3,69E-04	5,96E-04	3,80
P2	7,18E-02 ± 1,43E-03	2,31E-03	4,33
P3	1,37E-01 ± 2,89E-03	4,67E-03	4,15
P4	4,23E-01 ± 1,03E-02	1,66E-02	2,35
P5	6,99E-01 ± 2,97E-02	4,79E-02	1,25
P6	1,40E+00 ± 4,18E-02	6,75E-02	0,33
P7	2,12E+00 ± 5,51E-02	8,89E-02	0,22
P8	2,81E+00 ± 7,88E-02	1,27E-01	0,01

Os valores obtidos para o erro relativo para os padrões são inferiores a 10%, tal como é pretendido.

- Teste de hipóteses – teste t

As tabelas II.16, II.17 e II.18 apresentam os valores de t calculados, para o cobre, de modo a que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela II.16: Valores da concentração de P4 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o cobre.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	 t_{cal.} 	t_{tab.}	Conclusão
P4	4,02E-01	4,13E-01	1,85E+00	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	4,11E-01				
	4,15E-01				
	4,05E-01				
	4,13E-01				
	4,40E-01				
	4,37E-01				
	4,20E-01				
	4,41E-01				
	4,41E-01				
Média	4,23E-01				
Desvio Padrão	1,66E-02				

Tabela II.17: Valores da concentração de P6 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o cobre.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P6	1,37E+00	1,40E+00	2,19E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	1,37E+00				
	1,33E+00				
	1,33E+00				
	1,29E+00				
	1,45E+00				
	1,46E+00				
	1,46E+00				
	1,46E+00				
	1,47E+00				
Média	1,40E+00				
Desvio Padrão	6,75E-02				

Tabela II.18: Valores da concentração de P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o cobre.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P8	2,64E+00	2,81E+00	8,32E-03	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	2,73E+00				
	2,69E+00				
	2,71E+00				
	2,68E+00				
	2,89E+00				
	2,94E+00				
	2,91E+00				
	2,94E+00				
	2,95E+00				
Média	2,81E+00				
Desvio Padrão	1,27E-01				

- Factor de desempenho – Z-SCORE

A tabela II.19 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do cobre.

Tabela II.19: Factores de desempenho Z-score obtidos para o cobre.

Padrão	Média	Desvio Padrão	 Z
P1	4,29E-02	7,24E-04	1,98E+00
P2	7,14E-02	2,50E-03	1,46E+00
P3	1,37E-01	4,67E-03	1,27E+00
P4	4,25E-01	1,72E-02	6,95E-01
P5	6,99E-01	4,79E-02	1,84E-01
P6	1,40E+00	6,75E-02	6,94E-02
P7	2,12E+00	8,89E-02	5,24E-02
P8	2,81E+00	1,27E-01	2,63E-03

Como o valor de Z é inferior a 2 para todos os padrões, concluímos que os ensaios são satisfatórios.

II.3 – Análise de amostras de biodiesel

A tabela II.20 mostra-nos os valores obtidos da concentração de cobre nas amostras analisadas.

Tabela II.20: Concentração de cobre em amostras de biodiesel.

Amostra	Concentração (µg/Kg)
A	1,42E+02
B	1,09E+02
C	9,51E+01

Anexo III

Validação para a quantificação de Ferro em biodiesel

III.1 - Avaliação Indirecta

- Curva de calibração

A tabela III.1 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do ferro, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela III.1: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do ferro.

Padrões	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Intensidade	8,17E+01	2,30E+03	5,79E+03	1,07E+04	3,31E+04	3,71E+04	1,13E+05	1,25E+05	2,26E+05
	8,49E+01	2,29E+03	4,36E+03	7,34E+03	3,37E+04	3,71E+04	1,10E+05	1,26E+05	1,49E+05
	1,00E+02	2,44E+03	4,20E+03	7,57E+03	2,40E+04	3,71E+04	8,47E+04	1,25E+05	1,50E+05
Média	8,89E+01	2,34E+03	4,78E+03	8,53E+03	3,02E+04	3,71E+04	1,03E+05	1,25E+05	1,75E+05
Desv. Pad.	9,82E+00	8,58E+01	8,78E+02	1,86E+03	5,41E+03	3,33E+01	1,56E+04	8,76E+02	4,44E+04

A tabela III.2 apresenta os parâmetros calculados para a determinação da curva de calibração.

Tabela III.2: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o ferro.

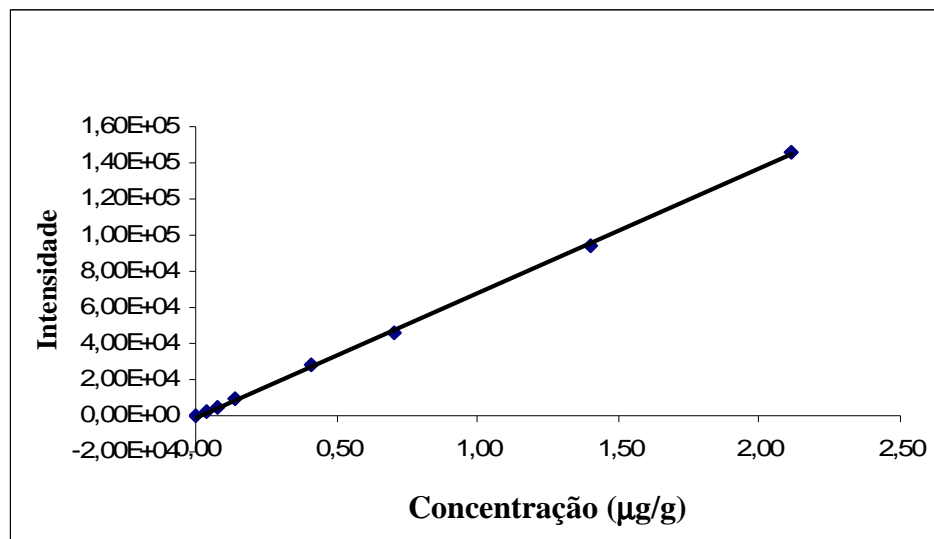
Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P0	0,00	0,00	-8,56E-01	7,33E-01	1,11E+02	-5,76E+04	4,93E+04	3,31E+09
P1	4,15E-02	1,72E-03	-8,15E-01	6,64E-01	2,73E+03	-5,49E+04	4,48E+04	3,02E+09
P2	7,50E-02	5,63E-03	-7,81E-01	6,11E-01	5,00E+03	-5,27E+04	4,12E+04	2,77E+09
P3	1,43E-01	2,04E-02	-7,13E-01	5,09E-01	9,10E+03	-4,86E+04	3,46E+04	2,36E+09
P4	4,13E-01	1,71E-01	-4,43E-01	1,96E-01	2,80E+04	-2,97E+04	1,32E+04	8,82E+08
P5	7,08E-01	5,01E-01	-1,49E-01	2,21E-02	4,56E+04	-1,20E+04	1,79E+03	1,45E+08
P6	1,40E+00	1,97E+00	5,47E-01	3,00E-01	9,44E+04	3,68E+04	2,01E+04	1,35E+09
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,26E+00	1,59E+00	1,46E+05	8,79E+04	1,11E+05	7,73E+09
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,95E+00	3,80E+00	1,88E+05	1,31E+05	2,55E+05	1,71E+10
Média	8,56E-01	1,67E+00	4,93E-17	9,36E-01	5,77E+04	-3,23E-12	6,34E+04	4,30E+09
Soma	7,71E+00	1,50E+01	0,00	8,43E+00	5,19E+05	0,00	5,71E+05	3,87E+10

Os parâmetros da curva de calibração do ferro são apresentados na tabela III.3.

Tabela III.3: Parâmetros da curva de calibração para o ferro.

Parâmetro	Valor
r	0,9998
declive (b)	6,77E+04
ord. origem (a)	-3,41E+02
S_{y/x}	1,36E+03
S_b	4,69E+02
S_a	6,05E+02

A figura III.1 apresenta a curva de calibração que foi obtida para o elemento ferro.

**Figura III.1: Curva de calibração obtida para o ferro.**

A curva de calibração obtida para o ferro é:

$$\text{Intensidade} = (-3,41\text{E}+02 \pm 1,19\text{E}+03) + (6,77\text{E}+04 \pm 9,18\text{E}+02) * \text{Concentração}$$

- Sensibilidade

$$\text{Sensibilidade} = (6,77\text{E}+04 \pm 9,18\text{E}+02)$$

- Desvio padrão e coeficiente de variação

$$S_m = 2,01E-02$$

$$CV_m = 2,34 \%$$

- Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A tabela III.4 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o ferro.

Tabela III.4: Limites analíticos para o ferro.

Parâmetro	Valor
LD	9,33 µg/Kg
LQ	14,7 µg/Kg

- Gama de trabalho

A tabela III.5 apresenta os valores da intensidade para dois padrões de calibração do ferro.

Tabela III.5: Intensidade do sinal para os padrões de ferro de menor (P0) e de maior (P8) concentração.

Leituras	Intensidade P0	Intensidade P8
1	8,17E+01	2,26E+05
2	6,22E+01	2,29E+05
3	8,49E+01	2,30E+05
4	2,03E+02	2,29E+05
5	1,76E+02	2,31E+05
6	1,10E+02	1,46E+05
7	1,62E+02	1,48E+05
8	6,21E+01	1,48E+05
9	6,65E+01	1,49E+05
10	1,00E+02	1,50E+05
Média	1,11E+02	1,88E+05
Variância	4,01E+03	1,84E+09
PG	4,59E+05 > 3,179 (F _{tab.})	

Como podemos ver pela tabela III.5, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Assim sendo, é necessário recorrer a uma calibração pesada.

- Calibração pesada

A tabela III.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada.

Tabela III.6: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do ferro.

	xi	xi ²	yi	Syi	1/si ²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi ²
P0	0,00	0,00	1,11E+02	5,45E+01	3,37E-04	8,89E+00	0,00	9,87E+02	0,00	0,00
P1	4,15E-02	1,70E-03	2,73E+03	5,96E+02	2,81E-06	7,42E-02	3,08E-03	2,03E+02	8,42E+00	1,28E-04
P2	7,50E-02	5,60E-03	5,00E+03	1,01E+03	9,80E-07	2,59E-02	1,94E-03	1,29E+02	9,70E+00	1,46E-04
P3	1,43E-01	2,04E-02	9,10E+03	1,98E+03	2,54E-07	6,70E-03	9,59E-04	6,10E+01	8,72E+00	1,37E-04
P4	4,13E-01	1,71E-01	2,80E+04	6,08E+03	2,70E-08	7,14E-04	2,95E-04	2,00E+01	8,25E+00	1,22E-04
P5	7,08E-01	5,01E-01	4,56E+04	9,23E+03	1,17E-08	3,10E-04	2,19E-04	1,41E+01	1,00E+01	1,55E-04
P6	1,40E+00	1,97E+00	9,44E+04	2,11E+04	2,25E-09	5,95E-05	8,35E-05	5,61E+00	7,88E+00	1,17E-04
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,46E+05	2,89E+04	1,20E-09	3,16E-05	6,69E-05	4,60E+00	9,74E+00	1,42E-04
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,88E+05	4,29E+04	5,44E-10	1,44E-05	4,03E-05	2,71E+00	7,59E+00	1,13E-04
Soma	7,71E+00	1,50E+01	5,19E+05	1,12E+05	3,41E-04	9,00E+00	6,69E-03	1,43E+03	7,03E+01	1,06E-03
Média	8,56E-01	1,67E+00	5,77E+04	1,24E+04	3,79E-05	1,00E+00	7,43E-04	1,59E+02	7,81E+00	1,18E-04

A curva de calibração pesada obtida para o ferro é:

$$\text{Intensidade}_w = (1,10E+02 \pm 8,58E-05) + (6,57E+04 \pm 2,52E+01) * \text{Concentração}_w$$

- Linearidade

$$DS^2 = -2,99E+21$$

$$PG = -5,00$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}} (5,00 < 5,35)$, concluímos que a função é linear.

-Precisão

Teste de Grubbs

A tabela III.8 e III.10 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

As tabelas III.7 e III.9 contêm os valores da concentração de ferro, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

Tabela III.7: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o ferro.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	5,28E-02	3,31E-02	4,54E-02	8,81E-03
2	5,40E-02	3,44E-02		
3	5,25E-02	3,88E-02		
4	5,37E-02	3,90E-02		
5	5,41E-02	4,11E-02		
6	3,90E-02	5,25E-02		
7	3,31E-02	5,28E-02		
8	3,44E-02	5,37E-02		
9	3,88E-02	5,40E-02		
10	4,11E-02	5,41E-02		

Tabela III.8: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o ferro.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,39E+00
G_{máx.}	9,97E-01

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Tabela III.9: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o ferro.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	3,34E+00	2,16E+00	2,79E+00	6,33E-01
2	3,39E+00	2,18E+00		
3	3,40E+00	2,18E+00		
4	3,39E+00	2,20E+00		
5	3,41E+00	2,21E+00		
6	2,16E+00	3,34E+00		
7	2,18E+00	3,39E+00		
8	2,18E+00	3,39E+00		
9	2,20E+00	3,40E+00		
10	2,21E+00	3,41E+00		

Tabela III.10: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o ferro.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-9,97E-01
G_{máx.}	9,87E-01

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Repetibilidade

A tabela III.11 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do ferro.

Tabela III.11: Limite de repetibilidade e coeficiente de repetibilidade para o ferro.

Padrão	x₁	x₂	x₃	Média	S_{ri}	r	 x₂ - x₁ 	 x₃ - x₂ 	CVr %
P3	1,63E-01	1,68E-01	1,66E-01	1,66E-01	2,79E-03	7,81E-03	5,55E-03	2,25E-03	1,69E+00
P4	4,93E-01	5,05E-01	5,02E-01	5,00E-01	6,40E-03	1,79E-02	1,24E-02	3,56E-03	1,28E+00
P5	8,06E-01	8,05E-01	8,07E-01	8,06E-01	1,04E-03	2,90E-03	1,41E-03	2,02E-03	1,29E-01
P6	1,69E+00	1,67E+00	1,63E+00	1,66E+00	3,09E-02	8,66E-02	1,61E-02	4,37E-02	1,86E+00

Precisão intermédia

Nas tabelas III.12 e III.13 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o ferro.

Tabela III.12: Intensidade dos sinais dos padrões P1 e P2 usados para a determinação da precisão intermédia para o ferro.

	x ₁ (µg/g)	média	(x ₁ -média) ²
Padrão P1	5,28E-02	4,49E-02	6,36E-05
	5,25E-02		5,89E-05
	3,90E-02		3,43E-05
	3,88E-02		3,65E-05
	4,11E-02		1,41E-05
Padrão P2	9,05E-02	7,71E-02	1,81E-04
	9,24E-02		2,33E-04
	6,94E-02		5,97E-05
	6,70E-02		1,02E-04
	6,62E-02		1,19E-04
Soma			9,02E-04
Si _(T)	1,06E-02		
Rz	2,97E-02		

Tabela III.13: Intensidade dos sinais dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia para o ferro.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P7	2,51E+00	2,12E+00	1,51E-01
	2,54E+00		1,71E-01
	1,85E+00		7,64E-02
	1,87E+00		6,38E-02
	1,85E+00		7,45E-02
Padrão P8	3,34E+00	2,67E+00	4,59E-01
	3,39E+00		5,22E-01
	2,18E+00		2,32E-01
	2,20E+00		2,17E-01
	2,21E+00		2,04E-01
Soma			2,17E+00
Si_(T)	5,21E-01		
Rz	1,46E+00		

III.2 – Exactidão

- Ensaios de recuperação

A tabela III.14 contém os valores da recuperação obtida para cada uma das amostras.

Tabela III.14: Ensaios de recuperação para o ferro nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra ($\mu\text{g/g}$)	Conc. spike ($\mu\text{g/g}$)	Conc. amostra + spike ($\mu\text{g/g}$)	Recuperação (%)
A	1,70E-02	4,77E-01	4,65E-01	93,9
B	1,42E-02	4,77E-01	5,09E-01	104
C	1,43E-02	4,77E-01	5,87E-01	120

Como podemos verificar através da tabela III.14, todas as amostras tiveram uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

- Erro relativo

Os valores apresentados na tabela III.15 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do ferro, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela III.15: Erro relativo para os padrões de calibração do ferro.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P1	4,54E-02 ± 5,46E-03	8,81E-03	9,30
P2	7,88E-02 ± 9,24E-03	1,49E-02	5,07
P3	1,39E-01 ± 1,82E-02	2,93E-02	2,56
P4	4,18E-01 ± 5,56E-02	8,98E-02	1,16
P5	6,78E-01 ± 8,45E-02	1,36E-01	4,13
P6	1,40E+00 ± 1,93E-01	3,11E-01	0,32
P7	2,15E+00 ± 2,64E-01	4,27E-01	1,80
P8	2,79E+00 ± 3,92E-01	6,33E-01	0,70

Os valores obtidos para o erro relativo para os padrões são inferiores a 10%, tal como é pretendido.

- Teste de hipóteses – teste t

As tabelas III.16, III.17 e III.18 apresentam os valores de t calculados, para o ferro, de modo a que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela III.16: Valores da concentração de P4 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o ferro.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	 t_{cal.} 	t_{tab.}	Conclusão
P4	4,93E-01	4,13E-01	1,68E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	5,07E-01				
	5,02E-01				
	5,06E-01				
	5,05E-01				
	3,21E-01				
	3,28E-01				
	3,59E-01				
	3,31E-01				
	3,28E-01				
Média	4,18E-01				
Desvio Padrão	8,98E-02				

Tabela III.17: Valores da concentração de P6 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o ferro.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P6	1,74E+00	1,40E+00	4,61E-02	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	1,71E+00				
	1,69E+00				
	1,67E+00				
	1,63E+00				
	1,06E+00				
	1,07E+00				
	1,07E+00				
	1,26E+00				
	1,10E+00				
Média	1,40E+00				
Desvio Padrão	3,11E-01				

Tabela III.18: Valores da concentração de P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o ferro.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P8	3,34E+00	2,81E+00	9,84E-02	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	3,39E+00				
	3,40E+00				
	3,39E+00				
	3,41E+00				
	2,16E+00				
	2,18E+00				
	2,18E+00				
	2,20E+00				
	2,21E+00				
Média	2,79E+00				
Desvio Padrão	6,33E-01				

- Factor de desempenho – Z-SCORE

A tabela III.19 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do ferro.

Tabela III.19: Factores de desempenho Z-score obtidos para o ferro.

Padrão	Média	Desvio Padrão	 Z
P1	4,54E-02	8,81E-03	4,38E-01
P2	7,88E-02	1,49E-02	2,55E-01
P3	1,39E-01	2,93E-02	1,25E-01
P4	4,18E-01	8,98E-02	5,32E-02
P5	6,78E-01	1,36E-01	2,15E-01
P6	1,40E+00	3,11E-01	1,46E-02
P7	2,15E+00	4,27E-01	8,92E-02
P8	2,79E+00	6,33E-01	3,11E-02

Como o valor de Z é inferior a 2 para todos os padrões, concluímos que os ensaios são satisfatórios.

III.3 – Análise de amostras de biodiesel

A tabela III.20 mostra-nos os valores obtidos da concentração de ferro nas amostras analisadas.

Tabela III.20: Concentração de ferro em amostras de biodiesel.

Amostra	Concentração (µg/Kg)
A	1,70E+02
B	1,42E+02
C	1,43E+02

Anexo IV

Validação para a quantificação de Potássio em biodiesel

IV.1 - Avaliação Indirecta**- Curva de calibração**

A tabela IV.1 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do potássio, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela IV.1: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do potássio.

Padrões	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Intensidade	5,00E+02	5,09E+02	5,10E+02	5,68E+02	6,36E+02	7,52E+02	9,20E+02	1,07E+03
	4,60E+02	5,09E+02	4,60E+02	5,24E+02	6,30E+02	7,54E+02	9,26E+02	1,07E+03
	4,50E+02	4,57E+02	4,58E+02	5,26E+02	5,99E+02	7,62E+02	9,28E+02	1,08E+03
Média	4,70E+02	4,92E+02	4,76E+02	5,39E+02	6,22E+02	7,56E+02	9,24E+02	1,07E+03
Desv. Pad.	2,65E+01	3,04E+01	2,92E+01	2,49E+01	1,97E+01	5,56E+00	4,26E+00	5,25E+00

A tabela IV.2 apresenta os parâmetros calculados para a determinação da curva de calibração.

Tabela IV.2: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o potássio.

Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P1	4,22E-02	1,78E-03	-9,39E-01	8,81E-01	4,75E+02	-1,95E+02	1,83E+02	3,80E+04
P2	7,64E-02	5,84E-03	-9,05E-01	8,18E-01	4,82E+02	-1,88E+02	1,70E+02	3,55E+04
P3	1,46E-01	2,12E-02	-8,35E-01	6,98E-01	4,86E+02	-1,84E+02	1,54E+02	3,40E+04
P4	4,21E-01	1,77E-01	-5,60E-01	3,14E-01	5,46E+02	-1,24E+02	6,96E+01	1,54E+04
P5	7,21E-01	5,19E-01	-2,60E-01	6,78E-02	6,18E+02	-5,23E+01	1,36E+01	2,73E+03
P6	1,43E+00	2,04E+00	4,49E-01	2,01E-01	7,57E+02	8,66E+01	3,89E+01	7,50E+03
P7	2,15E+00	4,64E+00	1,17E+00	1,38E+00	9,22E+02	2,52E+02	2,96E+02	6,36E+04
P8	2,86E+00	8,17E+00	1,88E+00	3,52E+00	1,08E+03	4,06E+02	7,61E+02	1,64E+05
Média	9,81E-01	1,95E+00	-5,55E-17	9,85E-01	6,70E+02	-2,84E-14	2,11E+02	4,51E+04
Soma	7,85E+00	1,56E+01	0,00	7,88E+00	5,36E+03	0,00	1,69E+03	3,61E+05

Os parâmetros da curva de calibração do potássio são apresentados na tabela IV.3.

Tabela IV: Parâmetros da curva de calibração para o potássio.

Parâmetro	Valor
r	0,9997
declive (b)	2,14E+02
ord. origem (a)	4,60E+02
$S_{y/x}$	6,13E+00
S_b	2,18E+00
S_a	3,05E+00

A figura IV.1 apresenta a curva de calibração que foi obtida para o elemento potássio.

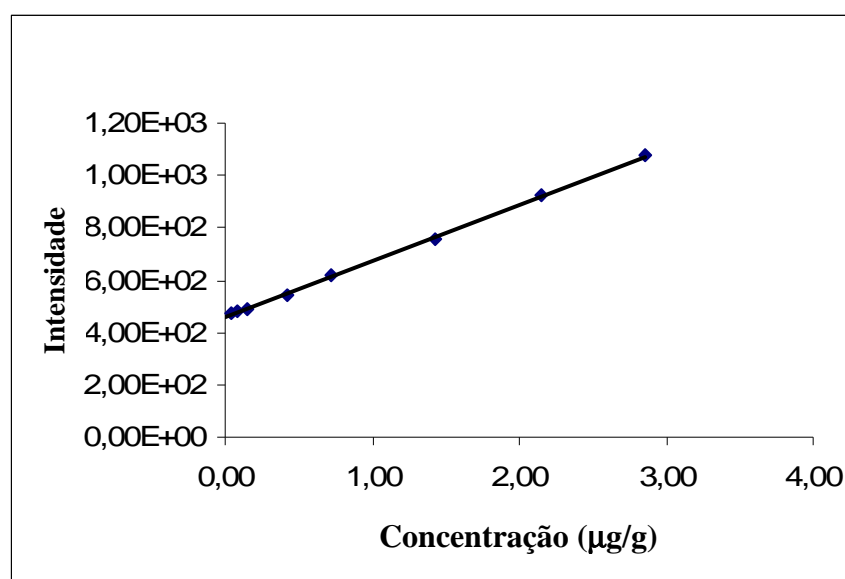


Figura IV.1: Curva de calibração obtida para o potássio.

A curva de calibração obtida para o potássio é:

$$\text{Intensidade} = (4,60E+02 \pm 5,97E+00) + (2,14E+02 \pm 4,28E+00) \cdot \text{Concentração}$$

- Sensibilidade

$$\text{Sensibilidade} = (2,14E+02 \pm 4,28E+00)$$

- Desvio padrão e coeficiente de variação

$$S_m = 2,86E-02$$

$$CV_m = 2,92 \%$$

- Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A tabela IV.4 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o potássio.

Tabela IV.4: Limites analíticos para o potássio.

Parâmetro	Valor
LD	462 µg/Kg
LQ	929 µg/Kg

- Gama de trabalho

A tabela IV.5 apresenta os valores da intensidade para dois padrões de calibração do potássio.

Tabela IV.5: Intensidade do sinal para os padrões de potássio de menor (P5) e de maior (P8) concentração.

Leituras	Intensidade P5	Intensidade P8
1	6,36E+02	1,06E+03
2	6,49E+02	1,07E+03
3	6,38E+02	1,07E+03
4	6,41E+02	1,07E+03
5	6,30E+02	1,06E+03
6	5,99E+02	1,09E+03
7	5,98E+02	1,09E+03
8	5,99E+02	1,08E+03
9	5,93E+02	1,09E+03
10	5,96E+02	1,08E+03
Média	6,18E+02	1,08E+03
Variância	5,08E+02	8,69E+01
PG	5,84E+00 > 3,179 ($t_{tab.}$)	

Como podemos ver pela tabela IV.5, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Assim sendo, é necessário recorrer a uma calibração pesada.

- Calibração pesada

A tabela IV.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada.

Tabela IV: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do potássio.

	xi	xi²	yi	Syi	1/si²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi²
P1	4,22E-02	1,78E-03	4,75E+02	2,91E+01	1,18E-03	3,42E-01	1,44E-02	1,62E+02	6,85E+00	6,08E-04
P2	7,64E-02	5,84E-03	4,82E+02	3,16E+01	1,00E-03	2,90E-01	2,22E-02	1,40E+02	1,07E+01	1,69E-03
P3	1,46E-01	2,12E-02	4,86E+02	3,05E+01	1,08E-03	3,12E-01	4,54E-02	1,51E+02	2,21E+01	6,61E-03
P4	4,21E-01	1,77E-01	5,46E+02	2,59E+01	1,49E-03	4,32E-01	1,82E-01	2,36E+02	9,93E+01	7,65E-02
P5	7,21E-01	5,19E-01	6,18E+02	2,25E+01	1,97E-03	5,71E-01	4,11E-01	3,53E+02	2,54E+02	2,96E-01
P6	1,43E+00	2,04E+00	7,57E+02	1,65E+01	3,67E-03	1,06E+00	1,52E+00	8,04E+02	1,15E+03	2,17E+00
P7	2,15E+00	4,64E+00	9,22E+02	1,32E+01	5,72E-03	1,66E+00	3,57E+00	1,53E+03	3,29E+03	7,69E+00
P8	2,86E+00	8,17E+00	1,08E+03	9,32E+00	1,15E-02	3,33E+00	9,53E+00	3,59E+03	1,03E+04	2,72E+01
Soma	7,85E+00	1,56E+01	5,36E+03	1,79E+02	2,76E-02	8,00E+00	1,53E+01	6,96E+03	1,51E+04	3,75E+01
Média	9,81E-01	1,95E+00	6,70E+02	2,23E+01	3,45E-03	1,00E+00	1,91E+00	8,70E+02	1,89E+03	4,69E+00

A curva de calibração pesada obtida para o potássio é:

$$\text{Intensidade}_w = (4,58E+02 \pm 7,26E-02) + (2,16E+02 \pm 5,13E+00) * \text{Concentração}_w$$

- Linearidade

$$DS^2 = -6,52E+11$$

$$PG = -5,00$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}} (5,00 < 5,35)$, concluímos que a função é linear.

-Precisão

Teste de Grubbs

A tabela IV.8 e IV.10 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

As tabelas IV.7 e IV.9 contêm os valores da concentração de potássio, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

Tabela IV.7: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o potássio.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	8,20E-01	6,20E-01	7,37E-01	1,05E-01
2	8,81E-01	6,36E-01		
3	8,33E-01	6,42E-01		
4	8,44E-01	6,49E-01		
5	7,94E-01	6,49E-01		
6	6,49E-01	7,94E-01		
7	6,42E-01	8,20E-01		
8	6,49E-01	8,33E-01		
9	6,20E-01	8,44E-01		
10	6,36E-01	8,81E-01		

Tabela IV.8: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o potássio.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,11E+00
G_{máx.}	9,11E-01

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Tabela IV.9: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o potássio.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	2,81E+00	2,81E+00	2,88E+00	4,36E-02
2	2,86E+00	2,82E+00		
3	2,85E+00	2,84E+00		
4	2,84E+00	2,85E+00		
5	2,82E+00	2,86E+00		
6	2,93E+00	2,90E+00		
7	2,92E+00	2,91E+00		
8	2,90E+00	2,92E+00		
9	2,92E+00	2,92E+00		
10	2,91E+00	2,93E+00		

Tabela IV.10: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta, para o potássio.

$G_{\text{tab.}}$	2,29
$G_{\text{min.}}$	-1,46E+00
$G_{\text{máx.}}$	1,13E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Repetibilidade

A tabela IV.11 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do potássio.

Tabela IV.11: Limite de repetibilidade e coeficiente de repetibilidade para o potássio.

Padrão	x_1	x_2	x_3	Média	S_{ri}	r	$ x_2 - x_1 $	$ x_3 - x_2 $	CVr
P5	8,20E-01	8,44E-01	8,33E-01	8,32E-01	1,22E-02	3,43E-02	1,28E-02	1,17E-02	1,47E+00
P6	1,36E+00	1,37E+00	1,41E+00	1,38E+00	2,60E-02	7,28E-02	7,68E-03	4,07E-02	1,88E+00
P7	2,22E+00	2,21E+00	2,18E+00	2,20E+00	2,41E-02	6,74E-02	1,21E-02	3,43E-02	1,09E+00
P8	2,81E+00	2,86E+00	2,90E+00	2,86E+00	4,23E-02	1,19E-01	4,79E-02	3,65E-02	1,48E+00

Precisão intermédia

Nas tabelas IV.12 e IV.13 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o potássio.

Tabela IV.12: Intensidade dos sinais dos padrões P5 e P6 usados para a determinação da precisão intermédia para o potássio.

	x ₁ (µg/g)	média	(x ₁ -média) ²
Padrão P5	8,20E-01	7,11E-01	1,19E-02
	7,94E-01		6,93E-03
	6,49E-01		3,84E-03
	6,42E-01		4,67E-03
	6,49E-01		3,85E-03
Padrão P6	1,36E+00	1,40E+00	1,65E-03
	1,37E+00		1,08E-03
	1,41E+00		6,07E-05
	1,44E+00		1,57E-03
	1,43E+00		6,79E-04
Soma			3,62E-02
Si _(T)	6,73E-02		
Rz	1,88E-01		

Tabela IV.13: Intensidade dos sinais dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia para o potássio.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P7	2,22E+00	2,19E+00	8,96E-04
	2,21E+00		3,16E-04
	2,18E+00		2,72E-04
	2,15E+00		2,14E-03
	2,21E+00		2,26E-04
Padrão P8	2,81E+00	2,87E+00	2,78E-03
	2,86E+00		2,33E-05
	2,85E+00		2,27E-04
	2,90E+00		1,00E-03
	2,91E+00		1,69E-03
Soma			9,57E-03
Si_(T)	3,46E-02		
Rz	9,69E-02		

IV.2 – Exactidão

- Ensaios de recuperação

A tabela IV.14 contém os valores da recuperação obtida para cada uma das amostras.

Tabela IV.14: Ensaios de recuperação para o potássio nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra (µg/g)	Conc. spike (µg/g)	Conc. amostra + spike (µg/g)	Recuperação (%)
A	4,48E-02	4,77E-01	5,17E-01	90,1
B	6,35E-02	4,77E-01	5,53E-01	93,3
C	6,71E-02	4,77E-01	5,07E-01	83,8

Como podemos verificar através da tabela IV.14, todas as amostras tiveram uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

- Erro relativo

Os valores apresentados na tabela IV.15 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do potássio, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela IV.15: Erro relativo para os padrões de calibração do potássio.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P4	4,01E-01 ± 7,50E-02	1,21E-01	4,73
P5	7,37E-01 ± 6,53E-02	1,05E-01	2,24
P6	1,39E+00 ± 4,78E-02	7,72E-02	3,07
P7	2,16E+00 ± 3,83E-02	6,18E-02	0,20
P8	2,88E+00 ± 2,70E-02	4,36E-02	0,62

Todos os valores obtidos para o erro relativo são inferiores a 10%, tal como é pretendido.

- Teste de hipóteses – teste t

As tabelas IV.16, IV.17 e IV.18 apresentam os valores de t calculados, para o potássio, de modo a que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela IV.16: Valores da concentração de P5 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o potássio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P5	8,20E-01	7,21E-01	4,85E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	8,81E-01				
	8,33E-01				
	8,44E-01				
	7,94E-01				
	6,49E-01				
	6,42E-01				
	6,49E-01				
	6,20E-01				
	6,36E-01				
Média	7,37E-01				
Desvio Padrão	1,05E-01				

Tabela IV.17: Valores da concentração de P6 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o potássio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P6	1,49E+00	1,43E+00	1,80E+00	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	1,47E+00				
	1,44E+00				
	1,43E+00				
	1,36E+00				
	1,37E+00				
	1,41E+00				
	1,32E+00				
	1,28E+00				
	1,27E+00				
Média	1,39E+00				
Desvio Padrão	7,72E-02				

Tabela IV.18: Valores da concentração de P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o potássio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P8	2,81E+00	2,86E+00	1,29E+00	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	2,86E+00				
	2,85E+00				
	2,84E+00				
	2,82E+00				
	2,93E+00				
	2,92E+00				
	2,90E+00				
	2,92E+00				
	2,91E+00				
Média	2,88E+00				
Desvio Padrão	4,36E-02				

- Factor de Desempenho – Z-SCORE

A tabela IV.19 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do potássio.

Tabela IV.19: Factores de desempenho Z-score obtidos para o potássio.

Padrão	Média	Desvio Padrão	Z
P5	7,37E-01	1,05E-01	1,53E-01
P6	1,39E+00	7,72E-02	5,68E-01
P7	2,16E+00	6,18E-02	6,96E-02
P8	2,88E+00	4,36E-02	4,09E-01

Como o valor de Z é inferior a 2 para todos os padrões, concluímos que os ensaios são satisfatórios.

IV.3 – Análise de amostras de biodiesel

A tabela IV.20 mostra-nos os valores obtidos da concentração de potássio nas amostras analisadas.

Tabela IV.20: Concentração de potássio em amostras de biodiesel.

Amostra	Concentração (µg/Kg)
A	4,48E+02
B	6,35E+02
C	6,71E+02

Anexo V

Validação para a quantificação de Magnésio em biodiesel

V.1 - Avaliação Indirecta**- Curva de calibração**

A tabela V.1 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do magnésio, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela V.1: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do magnésio.

Padrões	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Intensidade	7,92E+02	2,52E+04	4,52E+04	9,13E+04	2,83E+05	4,71E+05	9,57E+05	1,46E+06	1,96E+06
	1,52E+03	2,55E+04	4,61E+04	1,02E+05	2,82E+05	4,69E+05	9,48E+05	1,49E+06	1,96E+06
	1,35E+03	2,62E+04	4,70E+04	9,41E+04	2,84E+05	4,73E+05	9,89E+05	1,47E+06	1,93E+06
Média	1,22E+03	2,56E+04	4,61E+04	9,57E+04	2,83E+05	4,71E+05	9,65E+05	1,47E+06	1,95E+06
Desv. Pad.	3,81E+02	5,13E+02	8,56E+02	5,48E+03	9,99E+02	2,18E+03	2,16E+04	1,37E+04	1,90E+04

A tabela V.2 apresenta os parâmetros calculados para a determinação da curva de calibração.

Tabela V.2: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o magnésio.

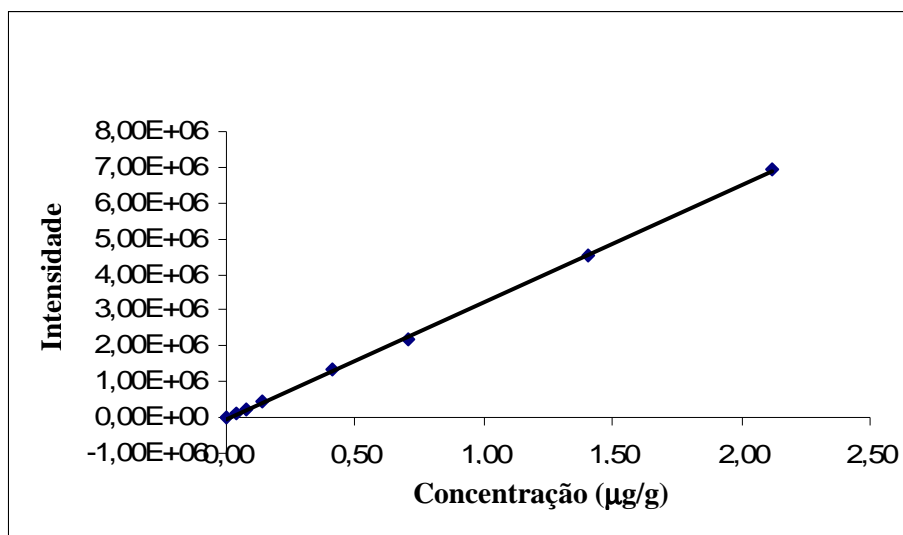
Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P0	0,00	0,00	-8,56E-01	7,33E-01	3,59E+03	-2,77E+06	2,38E+06	7,70E+12
P1	4,15E-02	1,72E-03	-8,15E-01	6,64E-01	1,19E+05	-2,66E+06	2,17E+06	7,07E+12
P2	7,50E-02	5,63E-03	-7,81E-01	6,11E-01	2,13E+05	-2,57E+06	2,00E+06	6,58E+12
P3	1,43E-01	2,04E-02	-7,13E-01	5,09E-01	4,38E+05	-2,34E+06	1,67E+06	5,47E+12
P4	4,13E-01	1,71E-01	-4,43E-01	1,96E-01	1,36E+06	-1,42E+06	6,28E+05	2,01E+12
P5	7,08E-01	5,01E-01	-1,49E-01	2,21E-02	2,17E+06	-6,09E+05	9,05E+04	3,71E+11
P6	1,40E+00	1,97E+00	5,47E-01	3,00E-01	4,56E+06	1,78E+06	9,74E+05	3,17E+12
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,26E+00	1,59E+00	6,94E+06	4,16E+06	5,24E+06	1,73E+13
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,95E+00	3,80E+00	9,20E+06	6,42E+06	1,25E+07	4,13E+13
Média	8,56E-01	1,67E+00	1,07E-01	9,62E-01	2,78E+06	3,47E+05	3,16E+06	1,04E+13
Soma	7,71E+00	1,50E+01	0,00	8,43E+00	2,50E+07	0,00	2,77E+07	9,10E+13

Os parâmetros da curva de calibração do magnésio são apresentados na tabela V.3.

Tabela V.3: Parâmetros da curva de calibração para o magnésio.

Parâmetro	Valor
r	0,9999
declive (b)	3,29E+06
ord. origem (a)	-3,52E+04
S_{y/x}	5,20E+04
S_b	1,79E+04
S_a	2,32E+04

A figura V.1 apresenta a curva de calibração que foi obtida para o elemento magnésio.

**Figura V.1: Curva de calibração obtida para o magnésio.**

A curva de calibração obtida para o magnésio é:

$$\text{Intensidade} = (-3,52\text{E}+04 \pm 4,54\text{E}+04) + (3,29\text{E}+06 \pm 3,51\text{E}+04) \cdot \text{Concentração}$$

- Sensibilidade

$$\text{Sensibilidade} = (3,29\text{E}+06 \pm 3,51\text{E}+04)$$

- Desvio padrão e coeficiente de variação

$$S_m = 1,58E-02$$

$$CV_m = 1,85 \%$$

- Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A tabela V.4 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o magnésio.

Tabela V.4: Limites analíticos para o magnésio.

Parâmetro	Valor
LD	4,78 µg/Kg
LQ	9,04 µg/Kg

- Gama de trabalho

A tabela V.5 apresenta os valores da intensidade para dois padrões de calibração do magnésio.

Tabela V.5: Intensidade do sinal para os padrões de magnésio de menor (P0) e de maior (P8) concentração.

Leituras	Intensidade P0	Intensidade P8
1	2,34E+03	9,02E+06
2	2,29E+03	9,30E+06
3	2,42E+03	9,28E+06
4	2,57E+03	9,29E+06
5	2,45E+03	9,13E+06
Média	2,41E+03	9,20E+06
Variância	4,17E+06	1,54E+10
PG	3,69E+03 > 6,094 (F _{tab.})	

Como podemos ver pela tabela V.5, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Assim sendo, é necessário recorrer a uma calibração pesada.

- Calibração pesada

A tabela V.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada.

Tabela V.6: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do magnésio.

	xi	xi ²	yi	Syi	1/si ²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi ²
P0	0,00	0,00	3,59E+03	2,09E+03	2,29E-07	1,64E+00	0,00E+00	5,88E+03	0,00	0,00
P1	4,15E-02	1,70E-03	1,19E+05	1,14E+03	7,71E-07	5,52E+00	2,29E-01	6,57E+05	2,73E+04	9,50E-03
P2	7,50E-02	5,60E-03	2,13E+05	2,26E+03	1,96E-07	1,40E+00	1,05E-01	2,99E+05	2,24E+04	7,90E-03
P3	1,43E-01	2,04E-02	4,38E+05	4,37E+03	5,23E-08	3,74E-01	5,35E-02	1,64E+05	2,35E+04	7,65E-03
P4	4,13E-01	1,71E-01	1,36E+06	1,81E+04	3,06E-09	2,19E-02	9,05E-03	2,98E+04	1,23E+04	3,74E-03
P5	7,08E-01	5,01E-01	2,17E+06	1,38E+04	5,25E-09	3,76E-02	2,66E-02	8,15E+04	5,77E+04	1,88E-02
P6	1,40E+00	1,97E+00	4,56E+06	1,05E+05	9,01E-11	6,44E-04	9,04E-04	2,94E+03	4,12E+03	1,27E-03
P7	2,12E+00	4,48E+00	6,94E+06	3,83E+04	6,82E-10	4,88E-03	1,03E-02	3,38E+04	7,16E+04	2,18E-02
P8	2,81E+00	7,88E+00	9,20E+06	1,24E+05	6,50E-11	4,65E-04	1,30E-03	4,28E+03	1,20E+04	3,66E-03
Soma	7,71E+00	1,50E+01	2,50E+07	3,09E+05	1,26E-06	9,00E+00	4,36E-01	1,28E+06	2,31E+05	7,44E-02
Média	8,56E-01	1,67E+00	2,78E+06	3,44E+04	1,40E-07	1,00E+00	4,84E-02	1,42E+05	2,56E+04	8,26E-03

A curva de calibração pesada obtida para o magnésio é:

$$\text{Intensidade}_w = (-1,17\text{E}+04 \pm 2,98\text{E}-03) + (3,17\text{E}+06 \pm 1,31\text{E}+04) * \text{Concentração}_w$$

- Linearidade

$$DS^2 = -4,37\text{E}+27$$

$$PG = -5,00$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}} (5,00 < 5,35)$, concluímos que a função é linear.

-Precisão**Teste de Grubbs**

A tabela V.8 e V.10 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

As tabelas V.7 e V.9 contêm os valores da concentração de magnésio, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

Tabela V.7: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o magnésio.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	4,61E-02	4,13E-02	4,27E-02	1,77E-03
2	4,18E-02	4,17E-02		
3	4,17E-02	4,18E-02		
4	4,22E-02	4,22E-02		
5	4,32E-02	4,32E-02		
6	4,13E-02	4,61E-02		

Tabela V.8: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o magnésio.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-8,16E-01
G_{máx.}	1,90E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Tabela V.9: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o magnésio.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	2,82E+00	2,64E+00	2,80E+00	8,80E-02
2	2,82E+00	2,77E+00		
3	2,83E+00	2,82E+00		
4	2,64E+00	2,82E+00		
5	2,90E+00	2,83E+00		
6	2,77E+00	2,90E+00		

Tabela V.10: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o magnésio.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,78E+00
G_{máx.}	1,22E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Repetibilidade

A tabela V.11 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do magnésio.

Tabela V.11: Limite de repetibilidade e coeficiente de repetibilidade para o magnésio.

Padrão	x_1	x_2	x_3	Média	S_{ri}	r	$ x_2 - x_1 $	$ x_3 - x_2 $	CVr %
P3	2,37E-01	2,34E-01	2,36E-01	2,35E-01	1,74E-03	4,86E-03	3,46E-03	2,01E-03	7,37E-01
P4	6,92E-01	6,92E-01	6,94E-01	6,93E-01	1,39E-03	3,89E-03	3,50E-04	2,56E-03	2,01E-01
P5	1,09E+00	1,10E+00	1,10E+00	1,10E+00	4,68E-03	1,31E-02	2,91E-03	6,26E-03	4,27E-01
P6	2,29E+00	2,28E+00	2,22E+00	2,27E+00	3,70E-02	1,04E-01	1,39E-02	5,59E-02	1,63E+00

Precisão intermédia

Nas tabelas V.12 e V.13 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o magnésio.

Tabela V.12: Intensidade dos sinais dos padrões P1 e P2 usados para a determinação da precisão intermédia, para o magnésio.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P1	4,18E-02	4,20E-02	6,25E-08
	4,17E-02		9,54E-08
	4,22E-02		3,50E-08
	4,32E-02		1,31E-06
	4,13E-02		5,98E-07
Padrão P2	7,36E-02	7,16E-02	3,66E-06
	6,97E-02		3,78E-06
	7,04E-02		1,46E-06
	7,16E-02		5,34E-13
	7,29E-02		1,54E-06
Soma			1,26E-05
Si_(T)	1,25E-03		
Rz	3,51E-03		

Tabela V.13: Intensidade dos sinais dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia, para o magnésio.

	x ₁ (µg/g)	média	(x ₁ -média) ²
Padrão P7	2,16E+00	2,12E+00	1,10E-03
	2,09E+00		8,67E-04
	2,13E+00		9,17E-05
	2,11E+00		1,75E-04
Padrão P8	2,82E+00	2,77E+00	1,76E-03
	2,82E+00		2,03E-03
	2,83E+00		2,70E-03
	2,64E+00		1,84E-02
	2,77E+00		1,21E-05
Soma			2,71E-02
Si _(T)	5,82E-02		
Rz	1,63E-01		

V.2 – Exactidão

- Ensaios de recuperação

A tabela V.14 contém os valores da recuperação obtida para cada uma das amostras.

Tabela V.14: Ensaios de recuperação para o magnésio nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra ($\mu\text{g/g}$)	Conc. spike ($\mu\text{g/g}$)	Conc. amostra + spike ($\mu\text{g/g}$)	Recuperação (%)
A	3,69E-02	4,77E-01	4,39E-01	84,3
B	3,40E-02	4,77E-01	4,70E-01	91,3
C	3,27E-02	4,77E-01	5,35E-01	105

Como podemos verificar através da tabela V.14, todas as amostras tiveram uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

- Erro relativo

Os valores apresentados na tabela V.15 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do magnésio, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela V.15: Erro relativo para os padrões de calibração do magnésio.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P1	4,27E-02 ± 1,42E-03	1,77E-03	2,93
P2	7,16E-02 ± 1,42E-03	1,62E-03	4,48
P3	1,45E-01 ± 9,72E-03	1,11E-02	1,43
P4	4,11E-01 ± 3,20E-03	3,99E-03	0,58
P5	6,81E-01 ± 5,58E-03	6,36E-03	3,76
P6	1,43E+00 ± 9,85E-02	1,12E-01	1,77
P7	2,12E+00 ± 2,67E-02	2,73E-02	0,36
P8	2,80E+00 ± 7,04E-02	8,80E-02	0,40

Todos os valores obtidos para o erro relativo são inferiores a 10%, tal como é pretendido.

- Teste de hipóteses – teste t

As tabelas V.16, V.17 e V.18 apresentam os valores de t calculados, para o magnésio, de modo a que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela V.16: Valores da concentração de P4 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o magnésio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	 t_{cal.} 	t_{tab.}	Conclusão
P4	4,10E-01	4,13E-01	1,46E+00	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	4,14E-01				
	4,09E-01				
	4,04E-01				
	4,12E-01				
	4,16E-01				
Média	4,11E-01				
Desvio Padrão	3,99E-03				

Tabela V.17: Valores da concentração de P6 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o magnésio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P6	1,62E+00	1,40E+00	4,95E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	1,36E+00				
	1,38E+00				
	1,36E+00				
	1,42E+00				
Média	1,43E+00				
Desvio Padrão	1,12E-01				

Tabela V.18: Valores da concentração de P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o magnésio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P8	2,82E+00	2,81E+00	3,10E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	2,82E+00				
	2,83E+00				
	2,64E+00				
	2,90E+00				
	2,77E+00				
Média	2,80E+00				
Desvio Padrão	8,80E-02				

- Factor de desempenho – Z-SCORE

A tabela V.19 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do magnésio.

Tabela V.19: Factores de desempenho Z-score obtidos para o magnésio.

Padrão	Média	Desvio Padrão	 Z
P1	4,27E-02	1,77E-03	6,86E-01
P3	1,45E-01	1,11E-02	1,85E-01
P4	4,11E-01	3,99E-03	5,97E-01
P5	7,06E-01	1,93E-02	1,89E-01
P6	1,43E+00	1,12E-01	2,21E-01
P7	2,12E+00	2,73E-02	2,79E-01
P8	2,80E+00	8,80E-02	1,27E-01

Como o valor de Z é inferior a 2 para todos os padrões, concluímos que os ensaios são satisfatórios.

V.3 – Análise de amostras de biodiesel

A tabela V.20 mostra-nos os valores obtidos da concentração de magnésio nas amostras analisadas.

Tabela V.20: Concentração de magnésio em amostras de biodiesel.

Amostra	Concentração (µg/Kg)
A	3,69E+02
B	3,40E+02
C	3,27E+02

Anexo VI

Validação para a quantificação de Manganês em biodiesel

VI.1 - Avaliação Indirecta**- Curva de calibração**

A tabela VI.1 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do manganês, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela VI.1: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do manganês.

Padrões	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Intensidade	1,08E+03	1,51E+04	2,82E+04	5,69E+04	1,73E+05	2,83E+05	5,93E+05	6,38E+05	1,19E+06
	7,09E+02	1,13E+04	2,13E+04	5,69E+04	1,77E+05	1,91E+05	5,84E+05	6,46E+05	1,20E+06
	7,35E+02	1,23E+04	2,12E+04	4,05E+04	1,26E+05	1,91E+05	4,45E+05	6,58E+05	8,04E+05
Média	8,43E+02	1,29E+04	2,35E+04	5,14E+04	1,59E+05	2,22E+05	5,41E+05	6,47E+05	1,06E+06
Desv. Pad.	2,10E+02	1,94E+03	4,04E+03	9,47E+03	2,81E+04	5,33E+04	8,30E+04	1,02E+04	2,24E+05

A tabela VI.2 apresenta os parâmetros calculados para a determinação da curva de calibração.

Tabela VI.2: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o manganês.

Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P0	0,00	0,00	-8,56E-01	7,33E-01	1,05E+03	-2,99E+05	2,56E+05	8,95E+10
P1	4,15E-02	1,72E-03	-8,15E-01	6,64E-01	1,31E+04	-2,87E+05	2,34E+05	8,24E+10
P2	7,50E-02	5,63E-03	-7,81E-01	6,11E-01	2,44E+04	-2,76E+05	2,15E+05	7,60E+10
P3	1,43E-01	2,04E-02	-7,13E-01	5,09E-01	4,77E+04	-2,53E+05	1,80E+05	6,38E+10
P4	4,13E-01	1,71E-01	-4,43E-01	1,96E-01	1,47E+05	-1,53E+05	6,78E+04	2,34E+10
P5	7,08E-01	5,01E-01	-1,49E-01	2,21E-02	2,37E+05	-6,33E+04	9,40E+03	4,00E+09
P6	1,40E+00	1,97E+00	5,47E-01	3,00E-01	4,93E+05	1,93E+05	1,06E+05	3,73E+10
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,26E+00	1,59E+00	7,56E+05	4,56E+05	5,74E+05	2,08E+11
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,95E+00	3,80E+00	9,82E+05	6,82E+05	1,33E+06	4,65E+11
Média	8,56E-01	1,67E+00	4,93E-17	9,36E-01	3,00E+05	-2,59E-11	3,30E+05	1,17E+11
Soma	7,71E+00	1,50E+01	0,00	8,43E+00	2,70E+06	0,00	2,97E+06	1,05E+12

Os parâmetros da curva de calibração do manganês são apresentados na tabela VI.3.

Tabela VI.3: Parâmetros da curva de calibração para o manganês.

Parâmetro	Valor
r	0,9999
declive (b)	3,53E+05
ord. origem (a)	-1,91E+03
S_{y/x}	6,60E+03
S_b	2,27E+03
S_a	2,94E+03

A figura VI.1 apresenta a curva de calibração que foi obtida para o elemento manganês.

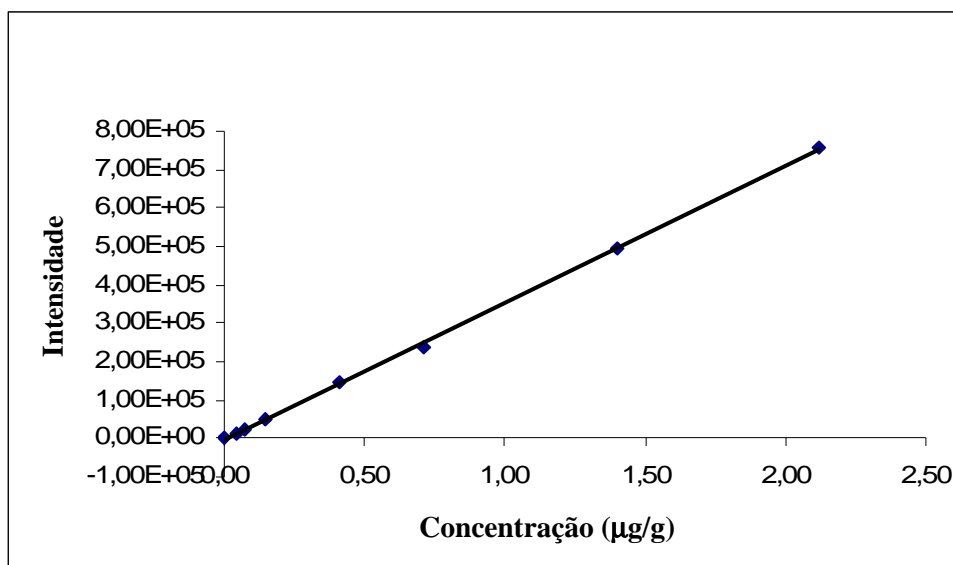


Figura VI.1: Curva de calibração obtida para o manganês.

A curva de calibração obtida para o manganês é:

$$\text{Intensidade} = (-1,91\text{E}+03 \pm 5,76\text{E}+03) + (3,53\text{E}+05 \pm 4,46\text{E}+03) \cdot \text{Concentração}$$

- Sensibilidade

$$\text{Sensibilidade} = (3,53\text{E}+05 \pm 4,46\text{E}+03)$$

- Desvio padrão e coeficiente de variação

$$S_m = 1,87E-02$$

$$CV_m = 2,19 \%$$

- Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A tabela VI.4 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o manganês.

Tabela VI.4: Limites analíticos para o manganês.

Parâmetro	Valor
LD	60,0 µg/Kg
LQ	25,4 µg/Kg

- Gama de trabalho

A tabela VI.5 apresenta os valores da intensidade para dois padrões de calibração do manganês.

Tabela VI.5: Intensidade do sinal para os padrões de manganês de menor (P0) e de maior (P8) concentração.

Leituras	Intensidade P0	Intensidade P8
1	3,30E+02	1,19E+06
2	3,02E+02	1,23E+06
3	2,64E+02	1,21E+06
4	1,08E+03	1,20E+06
5	7,09E+02	1,20E+06
6	6,17E+03	7,18E+05
7	7,35E+02	7,49E+05
8	3,77E+02	7,62E+05
9	2,61E+02	8,04E+05
10	2,30E+02	7,58E+05
Média	1,05E+03	9,82E+05
Variância	4,27E+06	1,26E+11
PG	2,95E+04 > 3,179 (F _{tab.})	

Como podemos ver pela tabela VI.5, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Assim sendo, é necessário recorrer a uma calibração pesada.

- Calibração pesada

A tabela VI.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada.

Tabela VI.6: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do manganês.

	xi	xi ²	yi	Syi	1/si ²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi ²
P0	0,00	0,00	1,05E+03	1,82E+03	3,01E-07	5,66E+00	0,00	5,93E+03	0,00	0,00
P1	4,15E-02	1,70E-03	1,31E+04	2,82E+03	1,26E-07	2,37E+00	9,82E-02	3,11E+04	1,29E+03	4,08E-03
P2	7,50E-02	5,60E-03	2,44E+04	4,97E+03	4,04E-08	7,60E-01	5,70E-02	1,86E+04	1,39E+03	4,28E-03
P3	1,43E-01	2,04E-02	4,77E+04	1,02E+04	9,69E-09	1,82E-01	2,61E-02	8,69E+03	1,24E+03	3,73E-03
P4	4,13E-01	1,71E-01	1,47E+05	3,31E+04	9,12E-10	1,71E-02	7,09E-03	2,52E+03	1,04E+03	2,93E-03
P5	7,08E-01	5,01E-01	2,37E+05	5,07E+04	3,88E-10	7,30E-03	5,17E-03	1,73E+03	1,22E+03	3,66E-03
P6	1,40E+00	1,97E+00	4,93E+05	1,16E+05	7,47E-11	1,41E-03	1,97E-03	6,94E+02	9,74E+02	2,77E-03
P7	2,12E+00	4,48E+00	7,56E+05	1,61E+05	3,87E-11	7,29E-04	1,54E-03	5,51E+02	1,17E+03	3,26E-03
P8	2,81E+00	7,88E+00	9,82E+05	2,37E+05	1,78E-11	3,36E-04	9,42E-04	3,30E+02	9,25E+02	2,64E-03
Soma	7,71E+00	1,50E+01	2,70E+06	6,17E+05	4,78E-07	9,00E+00	1,98E-01	7,01E+04	9,26E+03	2,73E-02
Média	8,56E-01	1,67E+00	3,00E+05	6,85E+04	5,32E-08	1,00E+00	2,20E-02	7,79E+03	1,03E+03	3,04E-03

A curva de calibração pesada obtida para o manganês é:

$$\text{Intensidade}_w = (4,04E+02 \pm 1,06E-03) + (3,36E+05 \pm 1,23E+03) * \text{Concentração}_w$$

- Linearidade

$$DS^2 = -2,49E+24$$

$$PG = -5,00$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}} (5,00 < 5,35)$, concluímos que a função é linear.

-Precisão

Teste de Grubbs

A tabela VI.8 e VI.10 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

As tabelas VI.7 e VI.9 contêm os valores da concentração de manganês, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

Tabela VI.7: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o manganês.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	4,81E-02	3,16E-02	4,26E-02	7,99E-03
2	4,98E-02	3,28E-02		
3	5,03E-02	3,49E-02		
4	5,03E-02	3,75E-02		
5	5,06E-02	4,03E-02		
6	3,49E-02	4,81E-02		
7	3,16E-02	4,98E-02		
8	3,28E-02	5,03E-02		
9	3,75E-02	5,03E-02		
10	4,03E-02	5,06E-02		

Tabela VI.8: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o manganês.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,38E+00
G_{máx.}	1,00E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Tabela VI.9: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o manganês.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	3,38E+00	2,04E+00	2,79E+00	6,71E-01
2	3,48E+00	2,13E+00		
3	3,44E+00	2,16E+00		
4	3,39E+00	2,17E+00		
5	3,42E+00	2,29E+00		
6	2,04E+00	3,38E+00		
7	2,13E+00	3,39E+00		
8	2,17E+00	3,42E+00		
9	2,29E+00	3,44E+00		
10	2,16E+00	3,48E+00		

Tabela VI.10: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o manganês.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,11E+00
G_{máx.}	1,03E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Repetibilidade

A tabela VI.11 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do manganês.

Tabela VI.11: Limite de repetibilidade e coeficiente de repetibilidade para o manganês.

Padrão	x₁	x₂	x₃	Média	S_{ri}	r	 x₂ - x₁ 	 x₃ - x₂ 	CVr %
P3	1,67E-01	1,67E-01	1,67E-01	1,67E-01	8,87E-05	2,48E-04	5,41E-05	1,73E-04	5,32E-02
P4	3,31E-01	3,29E-01	3,28E-01	3,29E-01	1,30E-03	3,65E-03	1,09E-03	1,51E-03	3,96E-01
P5	8,13E-01	8,08E-01	8,11E-01	8,11E-01	2,73E-03	7,64E-03	5,37E-03	3,52E-03	3,37E-01
P6	1,70E+00	1,69E+00	1,66E+00	1,68E+00	1,89E-02	5,30E-02	1,35E-02	2,38E-02	1,12E+00

Precisão intermédia

Nas tabelas VI.12 e VI.13 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o magnésio.

Tabela VI.12: Intensidade dos sinais dos padrões P1 e P2 usados para a determinação da precisão intermédia para o manganês.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P1	4,81E-02	4,52E-02	8,58E-06
	4,98E-02		2,11E-05
	5,03E-02		2,59E-05
	3,75E-02		5,90E-05
	4,03E-02		2,43E-05
Padrão P2	8,54E-02	7,33E-02	1,46E-04
	8,73E-02		1,96E-04
	6,57E-02		5,76E-05
	6,54E-02		6,28E-05
	6,27E-02		1,12E-04
Soma			7,13E-04
Si_(T)	9,44E-03		
Rz	2,64E-02		

Tabela V.13: Intensidade dos sinais dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia para o manganês.

	x ₁ (µg/g)	média	(x ₁ -média) ²
Padrão P7	2,55E+00	2,12E+00	1,83E-01
	2,54E+00		1,73E-01
	1,81E+00		9,48E-02
	1,84E+00		8,13E-02
	1,87E+00		6,27E-02
Padrão P8	3,38E+00	2,93E+00	2,03E-01
	3,39E+00		2,17E-01
	3,42E+00		2,39E-01
	2,17E+00		5,81E-01
	2,29E+00		4,12E-01
Soma			2,25E+00
Si _(T)	5,30E-01		
Rz	1,48E+00		

VI.2 – Exactidão

- Ensaio de recuperação

A tabela VI.14 contém os valores da recuperação obtida para cada uma das amostras.

Tabela VI.14: Ensaio de recuperação para o manganês, nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra ($\mu\text{g/g}$)	Conc. spike ($\mu\text{g/g}$)	Conc. amostra + spike ($\mu\text{g/g}$)	Recuperação (%)
A	1,35E-02	4,77E-01	4,30E-01	87,3
B	1,21E-02	4,77E-01	4,81E-01	98,4
C	1,16E-02	4,77E-01	5,77E-01	119

Como podemos verificar através da tabela VI.14, todas as amostras tiveram uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

- Erro relativo

Os valores apresentados na tabela VI.15 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do magnésio, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela VI.15: Erro relativo para os padrões de calibração do manganês.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P1	4,26E-02 ± 4,95E-03	7,99E-03	2,71
P2	7,47E-02 ± 8,74E-03	1,41E-02	0,37
P3	1,41E-01 ± 1,79E-02	2,88E-02	1,72
P4	4,23E-01 ± 5,82E-02	9,39E-02	2,29
P5	6,77E-01 ± 8,92E-02	1,44E-01	4,34
P6	1,40E+00 ± 2,03E-01	3,28E-01	0,02
P7	2,15E+00 ± 2,82E-01	4,55E-01	1,51
P8	2,79E+00 ± 4,16E-01	6,71E-01	0,63

Todos os valores obtidos para o erro relativo são inferiores a 10%, tal como é pretendido.

- Teste de hipóteses – Teste t

As tabelas VI.16, VI.17 e VI.18 apresentam os valores de t calculados, para o manganês, de modo a que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela VI.16: Valores da concentração de P4 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o manganês.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	 t_{cal.} 	t_{tab.}	Conclusão
P4	4,96E-01	4,13E-01	3,18E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	5,20E-01				
	5,20E-01				
	5,06E-01				
	5,12E-01				
	3,21E-01				
	3,29E-01				
	3,63E-01				
	3,31E-01				
	3,28E-01				
Média	4,23E-01				
Desvio Padrão	9,39E-02				

Tabela VI.17: Valores da concentração de P6 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o manganês.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P6	1,76E+00	1,40E+00	2,05E-03	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	1,73E+00				
	1,70E+00				
	1,69E+00				
	1,66E+00				
	1,04E+00				
	1,05E+00				
	1,05E+00				
	1,27E+00				
	1,09E+00				
Média	1,40E+00				
Desvio Padrão	3,28E-01				

Tabela VI.18: Valores da concentração de P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o manganês.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P8	3,38E+00	2,81E+00	8,39E-02	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	3,48E+00				
	3,44E+00				
	3,39E+00				
	3,42E+00				
	2,04E+00				
	2,13E+00				
	2,17E+00				
	2,29E+00				
	2,16E+00				
Média	2,79E+00				
Desvio Padrão	6,71E-01				

- Factor de desempenho – Z-SCORE

A tabela VI.19 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do manganês.

Tabela VI.19: Factores de desempenho Z-score obtidos para o manganês.

Padrão	Média	Desvio Padrão	 Z
P1	4,26E-02	7,99E-03	1,41E-01
P2	7,47E-02	1,41E-02	1,96E-02
P3	1,41E-01	2,88E-02	8,52E-02
P4	4,23E-01	9,39E-02	1,01E-01
P5	6,77E-01	1,44E-01	2,13E-01
P6	1,40E+00	3,28E-01	6,47E-04
P7	2,15E+00	4,55E-01	7,04E-02
P8	2,79E+00	6,71E-01	2,65E-02

Como o valor de Z é inferior a 2 para todos os padrões, concluímos que os ensaios são satisfatórios.

VI.3 – Análise de amostras de biodiesel

A tabela VI.20 mostra-nos os valores obtidos da concentração de manganês nas amostras analisadas.

Tabela VI.20: Concentração de manganês em amostras de biodiesel.

Amostra	Concentração (µg/Kg)
A	1,35E+02
B	1,21E+02
C	1,16E+02

Anexo VII

Validação para a quantificação de Sódio em biodiesel

VII.1 - Avaliação Indirecta**- Curva de calibração**

A tabela VII.1 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do sódio, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela VII.1: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do sódio.

Padrões	P0	P2	P3	P7	P8
Intensidade	4,26E+03	4,87E+03	5,73E+03	6,72E+04	6,87E+04
	4,32E+03	5,45E+03	5,86E+03	6,74E+04	9,39E+04
	4,39E+03	7,57E+03	9,94E+03	6,80E+04	9,45E+04
Média	4,32E+03	5,96E+03	7,17E+03	6,75E+04	8,57E+04
Desv. Pad.	6,48E+01	1,42E+03	2,39E+03	4,26E+02	1,47E+04

A tabela VII.2 apresenta os parâmetros calculados para a determinação da curva de calibração.

Tabela VII.2: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o sódio.

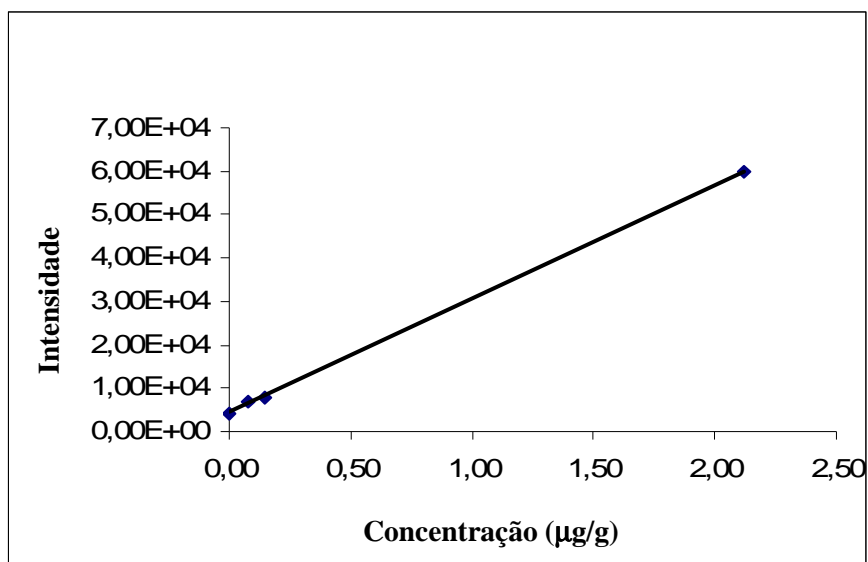
Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P0	0,00	0,00	-1,03E+00	1,06E+00	4,19E+03	-2,79E+04	2,87E+04	7,78E+08
P2	7,50E-02	5,63E-03	-9,53E-01	9,09E-01	6,76E+03	-2,53E+04	2,41E+04	6,41E+08
P3	1,43E-01	2,04E-02	-8,85E-01	7,84E-01	7,97E+03	-2,41E+04	2,14E+04	5,82E+08
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,09E+00	1,18E+00	5,98E+04	2,77E+04	3,01E+04	7,67E+08
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,78E+00	3,16E+00	8,17E+04	4,97E+04	8,83E+04	2,47E+09
Média	1,03E+00	2,48E+00	0,00	1,42E+00	3,21E+04	0,00	3,85E+04	1,05E+09
Soma	5,14E+00	1,24E+01	0,00	7,10E+00	1,60E+05	0,00	1,93E+05	5,23E+09

Os parâmetros da curva de calibração do sódio são apresentados na tabela VII.3.

Tabela VII.3: Parâmetros da curva de calibração para o sódio.

Parâmetro	Valor
r	0,9995
declive (b)	2,71E+04
ord. origem (a)	4,18E+03
S_{y/x}	1,36E+03
S_b	5,11E+02
S_a	8,04E+02

A figura VII.1 apresenta a curva de calibração que foi obtida para o elemento sódio.

**Figura VII.1: Curva de calibração obtida para o sódio.**

A curva de calibração obtida para o sódio é:

$$\text{Intensidade} = (4,18\text{E}+03 \pm 1,58\text{E}+03) + (2,71\text{E}+04 \pm 1,00\text{E}+03) * \text{Concentração}$$

- Sensibilidade

$$\text{Sensibilidade} = (2,71\text{E}+04 \pm 1,00\text{E}+03)$$

- Desvio padrão e coeficiente de variação

$$S_m = 5,02E-02$$

$$CV_m = 4,88 \%$$

- Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A tabela VII.4 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o sódio.

Tabela VII.4: Limites analíticos para o sódio.

Parâmetro	Valor
LD	81,0 µg/Kg
LQ	245 µg/Kg

- Gama de trabalho

A tabela VII.5 apresenta os valores da intensidade para dois padrões de calibração do sódio.

Tabela VII.5: Intensidade do sinal para os padrões de sódio de menor (P0) e de maior (P8) concentração.

Leituras	Intensidade P0	Intensidade P8
1	5,76E+03	6,80E+04
2	3,92E+03	6,87E+04
3	4,26E+03	6,85E+04
4	3,92E+03	6,83E+04
5	4,53E+03	6,85E+04
6	3,86E+03	9,39E+04
7	3,57E+03	9,49E+04
8	3,37E+03	9,45E+04
9	4,32E+03	9,58E+04
10	4,39E+03	9,63E+04
Média	4,19E+03	8,17E+04
Variância	5,66E+05	4,46E+08
PG	7,87E+02 > 3,179 (F _{tab.})	

Como podemos ver pela tabela VII.5, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Assim sendo, é necessário recorrer a uma calibração pesada.

- Calibração pesada

A tabela VII.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada.

Tabela VII.6: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do sódio.

	xi	xi²	yi	Syi	1/si²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi²
P0	0,00	0,00	4,19E+03	6,64E+02	2,27E-06	4,37E+00	0,00	1,83E+04	0,00	0,00
P2	7,50E-02	5,60E-03	6,76E+03	2,43E+03	1,70E-07	3,27E-01	2,45E-02	2,21E+03	1,66E+02	1,84E-03
P3	1,43E-01	2,04E-02	7,97E+03	2,64E+03	1,43E-07	2,76E-01	3,94E-02	2,20E+03	3,14E+02	5,64E-03
P7	2,12E+00	4,48E+00	5,98E+04	9,49E+03	1,11E-08	2,14E-02	4,52E-02	1,28E+03	2,70E+03	9,56E-02
P8	2,81E+00	7,88E+00	8,17E+04	1,41E+04	5,04E-09	9,70E-03	2,72E-02	7,93E+02	2,23E+03	7,64E-02
Soma	5,14E+00	1,24E+01	1,60E+05	2,93E+04	2,60E-06	5,00E+00	1,36E-01	2,48E+04	5,41E+03	1,80E-01
Média	1,03E+00	2,48E+00	3,21E+04	5,86E+03	5,20E-07	1,00E+00	2,73E-02	4,95E+03	1,08E+03	3,59E-02

A curva de calibração pesada obtida para o sódio é:

$$\text{Intensidade}_w = (4,22\text{E}+03 \pm 2,99\text{E}-03) + (2,69\text{E}+04 \pm 1,88\text{E}+02) * \text{Concentração}_w$$

- Linearidade

$$DS^2 = -5,48\text{E}+19$$

$$PG = -2,00$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}} (2,00 < 5,35)$, concluímos que a função é linear.

-Precisão

Teste de Grubbs

A tabela VII.8 e VII.10 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

As tabelas VII.7 e VII.9 contêm os valores da concentração de sódio, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

Tabela VII.7: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o sódio.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	8,05E-02	4,65E-02	1,27E-01	8,42E-02
2	1,02E-01	4,72E-02		
3	4,65E-02	6,95E-02		
4	4,72E-02	8,05E-02		
5	6,95E-02	1,02E-01		
6	1,80E-01	1,80E-01		
7	2,34E-01	2,34E-01		
8	2,55E-01	2,55E-01		

Tabela VII.8: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o sódio.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-9,55E-01
G_{máx.}	1,52E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Tabela VII.9: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o sódio.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	2,41E+00	2,41E+00	2,92E+00	5,20E-01
2	2,44E+00	2,42E+00		
3	2,43E+00	2,43E+00		
4	2,42E+00	2,43E+00		
5	2,43E+00	2,44E+00		
6	3,37E+00	3,37E+00		
7	3,40E+00	3,39E+00		
8	3,39E+00	3,40E+00		
9	3,44E+00	3,44E+00		
10	3,45E+00	3,45E+00		

Tabela VII.10: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o sódio.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-9,77E-01
G_{máx.}	1,03E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Repetibilidade

A tabela VII.11 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do sódio.

Tabela VII.11: Limite de repetibilidade e coeficiente de repetibilidade para o sódio.

Padrão	x₁	x₂	x₃	Média	S_{ri}	r	 x₂ - x₁ 	 x₃ - x₂ 	CVr
P2	8,05E-02	1,02E-01	6,95E-02	8,40E-02	1,65E-02	4,61E-02	2,14E-02	3,24E-02	1,96E+01
P3	1,12E-01	1,17E-01	9,75E-02	1,09E-01	1,01E-02	2,83E-02	4,63E-03	1,94E-02	9,29E+00
P7	1,79E+00	1,78E+00	1,77E+00	1,78E+00	9,63E-03	2,70E-02	7,85E-03	1,13E-02	5,41E-01
P8	2,44E+00	2,43E+00	2,43E+00	2,43E+00	5,71E-03	1,60E-02	1,02E-02	7,13E-04	2,35E-01

Precisão intermédia

Nas tabelas VII.12 e VII.13 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o sódio.

Tabela VII.12: Intensidade dos sinais dos padrões P2 e P3 usados para a determinação da precisão intermédia para o sódio.

	x ₁ (µg/g)	média	(x ₁ -média) ²
Padrão P2	8,05E-02	9,58E-02	2,36E-04
	1,02E-01		3,66E-05
	4,72E-02		2,37E-03
	6,95E-02		6,93E-04
	1,80E-01		7,10E-03
Padrão P3	1,12E-01	2,14E-01	1,04E-02
	1,17E-01		9,43E-03
	2,68E-01		2,87E-03
	2,88E-01		5,42E-03
	2,86E-01		5,14E-03
Soma			4,36E-02
Si _(T)	7,39E-02		
Rz	2,07E-01		

Tabela VII.13: Intensidade dos sinais dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia para o sódio.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P7	1,79E+00	2,15E+00	1,29E-01
	1,78E+00		1,35E-01
	2,38E+00		5,23E-02
	2,39E+00		5,72E-02
	2,41E+00		6,74E-02
Padrão P8	2,44E+00	3,00E+00	3,22E-01
	2,43E+00		3,33E-01
	3,37E+00		1,31E-01
	3,40E+00		1,58E-01
	3,39E+00		1,48E-01
Soma			1,53E+00
Si_(T)	4,38E-01		
Rz	1,23E+00		

VII.2 – Exactidão

- Ensaios de recuperação

A tabela VII.14 contém os valores da recuperação obtida para cada uma das amostras.

Tabela VII.14: Ensaios de recuperação para o sódio nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra ($\mu\text{g/g}$)	Conc. spike ($\mu\text{g/g}$)	Conc. amostra + spike ($\mu\text{g/g}$)	Recuperação (%)
B	6,39E-02	4,77E-01	4,80E-01	87,2
C	5,38E-02	4,77E-01	4,39E-01	80,6

Como podemos verificar através da tabela VII.14, as amostras B e C tiveram uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

- Erro relativo

Os valores apresentados na tabela VII.15 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do sódio, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela VII.15: Erro relativo para os padrões de calibração do sódio.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P3	1,30E-01 ± 5,43E-02	6,79E-02	8,81
P7	2,11E+00 ± 2,17E-01	3,50E-01	0,43
P8	2,92E+00 ± 3,22E-01	5,20E-01	3,93

Todos os valores obtidos para o erro relativo são inferiores a 10%, tal como é pretendido.

- Teste de hipóteses – Teste t

As tabelas VII.16, VII.17 e VII.18 apresentam os valores de t calculados, para o sódio, de modo a que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela VII.16: Valores da concentração de P3 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o sódio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	 t_{cal.} 	t_{tab.}	Conclusão
P3	9,68E-02	1,43E-01	1,68E+00	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	9,75E-02				
	9,13E-02				
	1,12E-01				
	1,17E-01				
	2,68E-01				
	3,02E-01				
	2,88E-01				
	2,91E-01				
	2,86E-01				
Média	1,95E-01				
Desvio Padrão	9,75E-02				

Tabela VII.17: Valores da concentração de P7 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o sódio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P7	1,79E+00	2,12E+00	8,21E-02	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	1,77E+00				
	1,77E+00				
	1,78E+00				
	1,77E+00				
	2,38E+00				
	2,39E+00				
	2,41E+00				
	2,50E+00				
	2,51E+00				
Média	2,11E+00				
Desvio Padrão	3,50E-01				

Tabela VII.18: Valores da concentração de P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o sódio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P8	2,41E+00	2,81E+00	6,72E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	2,44E+00				
	2,43E+00				
	2,42E+00				
	2,43E+00				
	3,37E+00				
	3,40E+00				
	3,39E+00				
	3,44E+00				
	3,45E+00				
Média	2,92E+00				
Desvio Padrão	5,20E-01				

- Factor de desempenho – Z-SCORE

A tabela VII.19 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do sódio.

Tabela VII.19: Factores de desempenho Z-score obtidos para o sódio.

Padrão	Média	Desvio Padrão	 Z
P3	1,95E-01	9,75E-02	5,32E-01
P7	2,11E+00	3,50E-01	-2,59E-02
P8	2,92E+00	5,20E-01	2,13E-01

Como o valor de Z é inferior a 2 para todos os padrões, concluímos que os ensaios são satisfatórios.

VII.3 – Análise de amostras de biodiesel

A tabela VII.20 mostra-nos os valores obtidos da concentração de sódio nas amostras analisadas.

Tabela VII.20: Concentração de sódio em amostras de biodiesel.

Amostra	Concentração (µg/Kg)
A	7,91E+02
B	6,39E+02
C	5,38E+02

Anexo VIII

Validação para a quantificação de Fósforo em biodiesel

VIII.1 - Avaliação Indirecta**- Curva de calibração**

A tabela VIII.1 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do fósforo, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela VIII.1: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do fósforo.

Padrões	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Intensidade	1,49E+02	2,14E+02	2,57E+02	3,74E+02	8,60E+02	1,26E+03	2,54E+03	3,74E+03	5,00E+03
	1,61E+02	1,99E+02	2,50E+02	3,90E+02	8,44E+02	1,32E+03	2,52E+03	3,75E+03	5,00E+03
	1,38E+02	1,87E+02	2,33E+02	3,61E+02	8,41E+02	1,28E+03	2,54E+03	3,80E+03	5,03E+03
Média	1,50E+02	2,00E+02	2,47E+02	3,75E+02	8,48E+02	1,29E+03	2,53E+03	3,76E+03	5,01E+03
Desv. Pad.	1,13E+01	1,35E+01	1,24E+01	1,46E+01	1,05E+01	2,84E+01	9,07E+00	3,59E+01	1,81E+01

A tabela VIII.2 apresenta os parâmetros calculados para a determinação da curva de calibração.

Tabela VIII.2: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o fósforo.

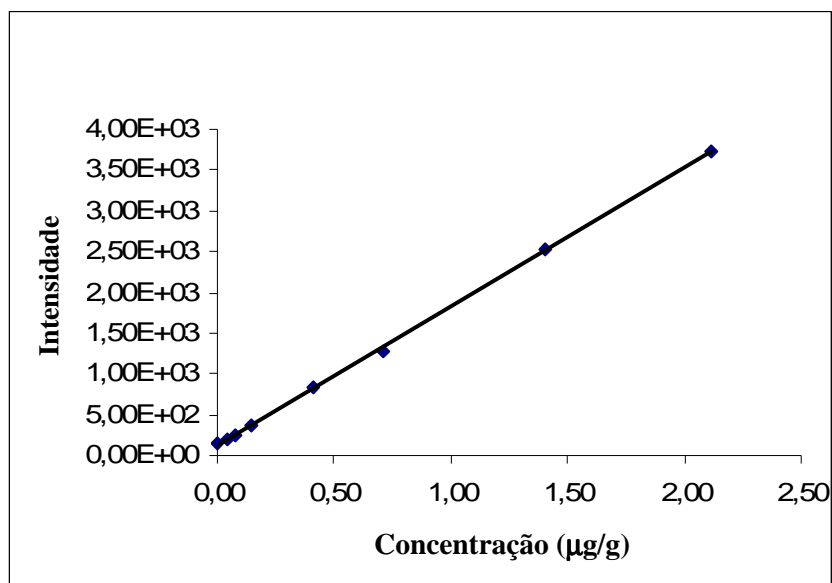
Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P0	0,00	0,00	-8,56E-01	7,33E-01	1,44E+02	-1,45E+03	1,24E+03	2,09E+06
P1	4,15E-02	1,72E-03	-8,15E-01	6,64E-01	2,01E+02	-1,39E+03	1,13E+03	1,93E+06
P2	7,50E-02	5,63E-03	-7,81E-01	6,11E-01	2,44E+02	-1,35E+03	1,05E+03	1,81E+06
P3	1,43E-01	2,04E-02	-7,13E-01	5,09E-01	3,76E+02	-1,21E+03	8,66E+02	1,47E+06
P4	4,13E-01	1,71E-01	-4,43E-01	1,96E-01	8,32E+02	-7,58E+02	3,36E+02	5,74E+05
P5	7,08E-01	5,01E-01	-1,49E-01	2,21E-02	1,28E+03	-3,06E+02	4,55E+01	9,36E+04
P6	1,40E+00	1,97E+00	5,47E-01	3,00E-01	2,52E+03	9,34E+02	5,11E+02	8,73E+05
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,26E+00	1,59E+00	3,74E+03	2,15E+03	2,71E+03	4,62E+06
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,95E+00	3,80E+00	4,96E+03	3,37E+03	6,58E+03	1,14E+07
Média	8,56E-01	1,67E+00	4,93E-17	9,36E-01	1,59E+03	0,00	1,61E+03	2,76E+06
Soma	7,71E+00	1,50E+01	0,00	8,43E+00	1,43E+04	0,00	1,45E+04	2,48E+07

Os parâmetros da curva de calibração do fósforo são apresentados na tabela VIII.3.

Tabela VIII.3: Parâmetros da curva de calibração para o fósforo.

Parâmetro	Valor
r	0,9999
declive (b)	1,72E+03
ord. origem (a)	1,20E+02
S_{y/x}	2,48E+01
S_b	8,53E+00
S_a	1,10E+01

A figura VIII.1 apresenta a curva de calibração que foi obtida para o elemento fósforo.

**Figura VIII.1: Curva de calibração obtida para o fósforo.**

A curva de calibração obtida para o fósforo é:

$$\text{Intensidade} = (1,20\text{E}+02 \pm 1,10\text{E}+01) + (1,72\text{E}+03 \pm 8,53\text{E}+00) * \text{Concentração}$$

- Sensibilidade

$$\text{Sensibilidade} = (1,72\text{E}+03 \pm 8,53\text{E}+00)$$

- Desvio padrão e coeficiente de variação

$$S_m = 1,44E-02$$

$$CV_m = 1,68 \%$$

- Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A tabela VIII.4 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o fósforo.

Tabela VIII.4: Limites analíticos para o fósforo.

Parâmetro	Valor
LD	75,2 µg/Kg
LQ	199 µg/Kg

- Gama de trabalho

A tabela VIII.5 apresenta os valores da intensidade para dois padrões de calibração do fósforo.

Tabela VIII.5: Intensidade do sinal para os padrões de fósforo de menor (P3) e de maior (P8) concentração.

Leituras	Intensidade P3	Intensidade P8
1	1,40E-01	4,72E+03
2	1,48E-01	5,00E+03
3	1,58E-01	5,07E+03
4	1,41E-01	5,00E+03
5	1,61E-01	5,03E+03
Média	1,50E-01	4,96E+03
Variância	1,60E-02	1,98E+04
PG	1,23E+06 > 6,388 ($F_{tab.}$)	

Como podemos ver pela tabela VIII.5, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Assim sendo, é necessário recorrer a uma calibração pesada.

- Calibração pesada

A tabela VIII.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada.

Tabela VIII.6: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do fósforo.

	xi	xi ²	yi	Syi	1/si ²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi ²
P0	0,00	0,00	1,44E+02	3,16E+01	1,00E-03	5,29E-01	0,00E+00	7,64E+01	0,00	0,00
P1	4,15E-02	1,70E-03	2,01E+02	1,07E+01	8,66E-03	4,58E+00	1,90E-01	9,22E+02	3,83E+01	7,88E-03
P2	7,50E-02	5,60E-03	2,44E+02	2,15E+01	2,17E-03	1,15E+00	8,61E-02	2,80E+02	2,10E+01	6,46E-03
P3	1,43E-01	2,04E-02	3,76E+02	1,67E+01	3,59E-03	1,90E+00	2,71E-01	7,14E+02	1,02E+02	3,88E-02
P4	4,13E-01	1,71E-01	8,32E+02	4,97E+01	4,06E-04	2,14E-01	8,86E-02	1,79E+02	7,38E+01	3,66E-02
P5	7,08E-01	5,01E-01	1,28E+03	4,25E+01	5,53E-04	2,92E-01	2,07E-01	3,75E+02	2,66E+02	1,46E-01
P6	1,40E+00	1,97E+00	2,52E+03	4,49E+01	4,95E-04	2,62E-01	3,68E-01	6,61E+02	9,28E+02	5,16E-01
P7	2,12E+00	4,48E+00	3,74E+03	9,90E+01	1,02E-04	5,39E-02	1,14E-01	2,02E+02	4,27E+02	2,41E-01
P8	2,81E+00	7,88E+00	4,96E+03	1,41E+02	5,06E-05	2,68E-02	7,51E-02	1,33E+02	3,73E+02	2,11E-01
Soma	7,71E+00	1,50E+01	1,43E+04	4,57E+02	1,70E-02	9,00E+00	1,40E+00	3,54E+03	2,23E+03	1,20E+00
Média	8,56E-01	1,67E+00	1,59E+03	5,08E+01	1,89E-03	1,00E+00	1,56E-01	3,94E+02	2,48E+02	1,34E-01

A curva de calibração pesada obtida para o fósforo é:

$$\text{Intensidade}_w = (1,29E+02 \pm 1,52E-02) + (1,70E+03 \pm 1,29E+01) * \text{Concentração}_w$$

- Linearidade

$$DS^2 = -4,58E+13$$

$$PG = -3,00$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}} (3,00 < 5,35)$, concluímos que a função é linear.

-Precisão**Teste de Grubbs**

A tabela VIII.8 e VIII.10 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

As tabelas VIII.7 e VIII.9 contêm os valores da concentração de fósforo, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

Tabela VIII.7: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o fósforo.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	1,40E-01	1,40E-01	1,50E-01	9,73E-03
2	1,48E-01	1,41E-01		
3	1,58E-01	1,48E-01		
4	1,41E-01	1,58E-01		
5	1,61E-01	1,61E-01		

Tabela VIII.8: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o fósforo.

$G_{\text{tab.}}$	2,29
$G_{\text{min.}}$	-1,01E+00
$G_{\text{máx.}}$	1,20E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Tabela VIII.9: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o fósforo.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	2,68E+00	2,68E+00	2,82E+00	8,19E-02
2	2,84E+00	2,84E+00		
3	2,88E+00	2,84E+00		
4	2,84E+00	2,86E+00		
5	2,86E+00	2,88E+00		

Tabela VIII.10: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o fósforo.

$G_{\text{tab.}}$	2,29
$G_{\text{min.}}$	-1,75E+00
$G_{\text{máx.}}$	7,61E-01

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Repetibilidade

A tabela VIII.11 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do fósforo.

Tabela VIII.11: Limite de repetibilidade e coeficiente de repetibilidade para o fósforo.

Padrão	x_1	x_2	x_3	Média	S_{ri}	r	$ x_2 - x_1 $	$ x_3 - x_2 $	CVr
P3	1,40E-01	1,48E-01	1,41E-01	1,43E-01	4,72E-03	1,32E-02	8,66E-03	7,58E-03	3,30E+00
P4	4,31E-01	4,22E-01	4,20E-01	4,24E-01	6,11E-03	1,71E-02	9,61E-03	1,73E-03	1,44E+00
P5	6,97E-01	7,07E-01	6,76E-01	6,93E-01	1,61E-02	4,51E-02	9,86E-03	3,15E-02	2,32E+00
P6	1,41E+00	1,40E+00	1,41E+00	1,41E+00	5,28E-03	1,48E-02	7,52E-03	1,02E-02	3,76E-01

Precisão intermédia

Nas tabelas VIII.12 e VIII.13 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o fósforo.

Tabela VIII.12: Intensidade dos sinais dos padrões P3 e P4 usados para a determinação da precisão intermédia para o fósforo.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P3	1,40E-01	1,50E-01	9,72E-05
	1,48E-01		1,43E-06
	1,58E-01		6,69E-05
	1,41E-01		7,71E-05
	1,61E-01		1,36E-04
Padrão P4	3,65E-01	4,15E-01	2,52E-03
	4,31E-01		2,66E-04
	4,22E-01		4,48E-05
	4,37E-01		4,93E-04
	4,20E-01		2,47E-05
Soma			3,72E-03
Si_(T)	2,16E-02		
Rz	6,04E-02		

Tabela VIII.13: Intensidade dos sinais dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia para o fósforo.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P7	2,01E+00	2,11E+00	9,15E-03
	2,11E+00		4,08E-06
	2,12E+00		6,70E-05
	2,15E+00		1,46E-03
	2,16E+00		2,63E-03
Padrão P8	2,68E+00	2,82E+00	2,05E-02
	2,84E+00		4,26E-04
	2,88E+00		3,88E-03
	2,84E+00		4,49E-04
	2,86E+00		1,53E-03
Soma			4,01E-02
Si_(T)	7,08E-02		
Rz	1,98E-01		

VIII.2 – Exactidão

- Ensaios de recuperação

A tabela VIII.14 contém os valores da recuperação obtida para a amostra.

Tabela VIII.14: Ensaios de recuperação para o fósforo nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra ($\mu\text{g/g}$)	Conc. spike ($\mu\text{g/g}$)	Conc. amostra + spike ($\mu\text{g/g}$)	Recuperação (%)
A	1,10E-01	4,77E-01	4,51E-01	71,5
B	1,13E-01	4,77E-01	4,52E-01	71,0
C	1,25E-01	4,77E-01	4,97E-01	77,9

Como podemos verificar através da tabela VIII.14, todas as amostras tiveram uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

- Erro relativo

Os valores apresentados na tabela VIII.15 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do fósforo, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela VIII.15: Erro relativo para os padrões de calibração do fósforo.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P3	1,50E-01 ± 8,53E-03	9,73E-03	4,55
P4	4,15E-01 ± 2,54E-02	2,89E-02	0,44
P5	6,78E-01 ± 2,17E-02	2,48E-02	4,18
P6	1,40E+00 ± 2,29E-02	2,62E-02	0,24
P7	2,11E+00 ± 5,06E-02	5,77E-02	0,38
P8	2,82E+00 ± 7,18E-02	8,19E-02	0,52

Todos os valores obtidos para o erro relativo são inferiores a 10%, tal como é pretendido.

- Teste de hipóteses – teste t

As tabelas VIII.16, VIII.17 e VIII.18 apresentam os valores de t calculados, para o fósforo, de modo a que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela VIII.16: Valores da concentração de P4 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o fósforo.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	 t_{cal.} 	t_{tab.}	Conclusão
P4	3,65E-01	4,13E-01	6,28E-02	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	4,31E-01				
	4,22E-01				
	4,37E-01				
	4,20E-01				
Média	4,15E-01				
Desvio Padrão	2,89E-02				

Tabela VIII.17: Valores da concentração de P6 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o fósforo.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P6	1,36E+00	1,40E+00	2,87E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	1,41E+00				
	1,40E+00				
	1,41E+00				
	1,43E+00				
Média					
Desvio Padrão					

Tabela VIII.18: Valores da concentração de P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o fósforo.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P8	2,68E+00	2,81E+00	3,98E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	2,84E+00				
	2,88E+00				
	2,84E+00				
	2,86E+00				
Média	2,82E+00				
Desvio Padrão	8,19E-02				

- Factor de desempenho – Z-SCORE

A tabela VIII.19 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do fósforo.

Tabela VIII.19: Factores de desempenho Z-score obtidos para o fósforo.

Padrão	Média	Desvio Padrão	 Z
P3	1,50E-01	9,73E-03	6,69E-01
P4	4,15E-01	2,89E-02	6,28E-02
P5	6,78E-01	2,48E-02	1,19E+00
P6	1,40E+00	2,62E-02	1,28E-01
P7	2,11E+00	5,77E-02	1,39E-01
P8	2,82E+00	8,19E-02	1,78E-01

Como o valor de Z é inferior a 2 para todos os padrões, concluímos que os ensaios são satisfatórios.

VIII.3 – Análise de amostras de biodiesel

A tabela VIII.20 mostra-nos os valores obtidos da concentração de fósforo nas amostras analisadas.

Tabela VIII.20: Concentração de fósforo em amostras de biodiesel.

Amostra	Concentração (µg/Kg)
A	1,10E+03
B	1,13E+03
C	1,25E+03

Anexo IX

Validação para a quantificação de Chumbo em biodiesel

IX.1 - Avaliação Indirecta**- Curva de calibração**

A tabela IX.1 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do chumbo, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela IX.1: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do chumbo.

Padrões	P0	P1	P2	P3	P4	P6	P7
Intensidade	2,36E+02	3,44E+02	3,85E+02	4,27E+02	7,50E+02	1,95E+03	3,08E+03
	2,55E+02	3,58E+02	3,87E+02	4,26E+02	7,64E+02	1,78E+03	3,25E+03
	2,46E+02	3,48E+02	4,03E+02	4,15E+02	7,37E+02	2,20E+03	2,73E+03
Média	2,46E+02	3,50E+02	3,92E+02	4,23E+02	7,50E+02	1,97E+03	3,02E+03
Desv. Pad.	9,27E+00	7,30E+00	9,74E+00	6,95E+00	1,36E+01	2,14E+02	2,63E+02

A tabela IX.2 apresenta os parâmetros calculados para a determinação da curva de calibração.

Tabela IX.2: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o chumbo.

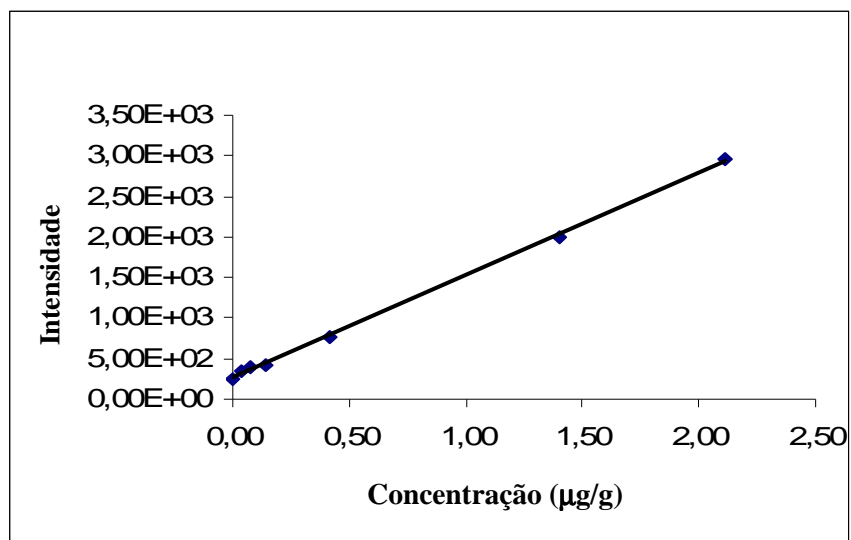
Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P0	0,00	0,00	-5,99E-01	3,59E-01	2,46E+02	-7,72E+02	4,62E+02	5,96E+05
P1	4,15E-02	1,72E-03	-5,57E-01	3,11E-01	3,50E+02	-6,68E+02	3,73E+02	4,47E+05
P2	7,50E-02	5,63E-03	-5,24E-01	2,75E-01	3,92E+02	-6,26E+02	3,28E+02	3,92E+05
P3	1,43E-01	2,04E-02	-4,56E-01	2,08E-01	4,27E+02	-5,91E+02	2,70E+02	3,50E+05
P4	4,13E-01	1,71E-01	-1,86E-01	3,45E-02	7,62E+02	-2,57E+02	4,77E+01	6,58E+04
P6	1,40E+00	1,97E+00	8,05E-01	6,48E-01	1,99E+03	9,73E+02	7,83E+02	9,47E+05
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,52E+00	2,30E+00	2,96E+03	1,94E+03	2,94E+03	3,77E+06
Média	8,56E-01	1,67E+00	0,00	5,91E-01	1,02E+03	0,00	7,44E+02	9,38E+05
Soma	7,71E+00	1,50E+01	0,00	4,14E+00	7,13E+03	0,00	5,21E+03	6,56E+06

Os parâmetros da curva de calibração do chumbo são apresentados na tabela IX.3.

Tabela IX.3: Parâmetros da curva de calibração para o chumbo.

Parâmetro	Valor
r	0,9995
declive (b)	1,26E+03
ord. origem (a)	2,64E+02
S_{y/x}	3,44E+01
S_b	1,69E+01
S_a	1,65E+01

A figura IX.1 apresenta a curva de calibração que foi obtida para o elemento chumbo.

**Figura IX.1: Curva de calibração obtida para o chumbo.**

A curva de calibração obtida para o chumbo é:

$$\text{Intensidade} = (2,64\text{E}+02 \pm 3,23\text{E}+01) + (1,26\text{E}+03 \pm 3,32\text{E}+01) \cdot \text{Concentração}$$

- Sensibilidade

$$\text{Sensibilidade} = (1,26\text{E}+03 \pm 3,32\text{E}+01)$$

- Desvio padrão e coeficiente de variação

$$S_m = 2,73E-02$$

$$CV_m = 4,56 \%$$

- Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A tabela IX.4 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o chumbo.

Tabela IX.4: Limites analíticos para o chumbo.

Parâmetro	Valor
LD	143 µg/Kg
LQ	462 µg/Kg

- Gama de trabalho

A tabela IX.5 apresenta os valores da intensidade para dois padrões de calibração do chumbo.

Tabela IX.5: Intensidade do sinal para os padrões de chumbo de menor (P3) e de maior (P7) concentração.

Leituras	Intensidade P3	Intensidade P7
1	1,12E-01	3,08E+03
2	1,57E-01	3,25E+03
3	1,30E-01	3,30E+03
4	1,29E-01	2,73E+03
5	1,20E-01	2,44E+03
Média	1,29E-01	2,96E+03
Variância	1,21E-02	1,33E+05
PG	1,10E+07 > 6,388 (F _{tab.})	

Como podemos ver pela tabela IX.5, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Assim sendo, é necessário recorrer a uma calibração pesada.

- Calibração pesada

A tabela IX.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada.

Tabela IX.6: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do chumbo.

	xi	xi²	yi	Syi	1/si²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi²
P0	0,00	0,00	2,46E+02	6,00E+01	2,78E-04	2,68E-01	0,00E+00	6,61E+01	0,00	0,00
P1	4,15E-02	1,70E-03	3,50E+02	2,40E+01	1,74E-03	1,68E+00	6,98E-02	5,88E+02	2,44E+01	2,90E-03
P2	7,50E-02	5,60E-03	3,92E+02	2,08E+01	2,31E-03	2,23E+00	1,67E-01	8,76E+02	6,57E+01	1,26E-02
P3	1,43E-01	2,04E-02	4,27E+02	2,14E+01	2,19E-03	2,11E+00	3,02E-01	9,02E+02	1,29E+02	4,32E-02
P4	4,13E-01	1,71E-01	7,62E+02	3,76E+01	7,07E-04	6,83E-01	2,82E-01	5,20E+02	2,15E+02	1,17E-01
P6	1,40E+00	1,97E+00	1,99E+03	2,68E+02	1,39E-05	1,34E-02	1,88E-02	2,67E+01	3,75E+01	2,65E-02
P7	2,12E+00	4,48E+00	2,96E+03	3,64E+02	7,53E-06	7,27E-03	1,54E-02	2,15E+01	4,55E+01	3,25E-02
Soma	7,71E+00	1,50E+01	7,13E+03	7,96E+02	7,25E-03	7,00E+00	8,56E-01	3,00E+03	5,17E+02	2,34E-01
Média	8,56E-01	1,67E+00	1,02E+03	1,14E+02	1,04E-03	1,00E+00	1,22E-01	4,29E+02	7,39E+01	3,35E-02

A curva de calibração pesada obtida para o chumbo é:

$$\text{Intensidade}_w = (2,87\text{E}+02 \pm 8,73\text{E}-02) + (1,16\text{E}+03 \pm 2,61\text{E}+01) * \text{Concentração}_w$$

- Linearidade

$$DS^2 = -1,72\text{E}+14$$

$$PG = -4,00$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}} (4,00 < 5,35)$, concluímos que a função é linear.

-Precisão**Teste de Grubbs**

A tabela IX.8 e IX.10 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

As tabelas IX.7 e IX.9 contêm os valores da concentração de chumbo, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

Tabela IX.7: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o chumbo.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	1,12E-01	1,12E-01	1,29E-01	1,70E-02
2	1,57E-01	1,20E-01		
3	1,30E-01	1,29E-01		
4	1,29E-01	1,30E-01		
5	1,20E-01	1,57E-01		

Tabela IX.8: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o chumbo.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,02E+00
G_{máx.}	1,62E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Tabela IX.9: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o chumbo.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	2,23E+00	1,73E+00	2,14E+00	2,89E-01
2	2,37E+00	1,96E+00		
3	2,41E+00	2,23E+00		
4	1,96E+00	2,37E+00		
5	1,73E+00	2,41E+00		

Tabela IX.10: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o chumbo.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,42E+00
G_{máx.}	9,24E-01

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Repetibilidade

A tabela IX.11 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do chumbo.

Tabela IX.11: Limite de repetibilidade e coeficiente de repetibilidade para o chumbo.

Padrão	x_1	x_2	x_3	Média	S_{ri}	r	$ x_2 - x_1 $	$ x_3 - x_2 $	CVr
P3	1,30E-01	1,29E-01	1,20E-01	1,26E-01	5,52E-03	1,55E-02	8,70E-04	9,09E-03	4,38E+00
P4	3,86E-01	3,97E-01	3,76E-01	3,86E-01	1,08E-02	3,03E-02	1,15E-02	2,16E-02	2,80E+00
P6	1,34E+00	1,14E+00	1,20E+00	1,23E+00	9,88E-02	2,77E-01	1,92E-01	5,57E-02	8,05E+00
P7	2,23E+00	2,37E+00	2,41E+00	2,34E+00	9,08E-02	2,54E-01	1,35E-01	3,82E-02	3,89E+00

Precisão intermédia

Nas tabelas IX.12 e IX.13 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o chumbo.

Tabela IX.12: Intensidade dos sinais dos padrões P1 e P2 usados para a determinação da precisão intermédia para o chumbo.

	x ₁ (µg/g)	média	(x ₁ -média) ²
Padrão P1	6,38E-02	7,14E-02	5,67E-05
	7,57E-02		1,89E-05
	7,50E-02		1,31E-05
	6,67E-02		2,18E-05
	7,56E-02		1,79E-05
Padrão P2	8,07E-02	1,02E-01	4,47E-04
	9,62E-02		3,19E-05
	9,74E-02		1,95E-05
	1,10E-01		6,93E-05
	1,25E-01		5,23E-04
Soma			1,22E-03
Si _(T)	1,30E-03		
Rz	3,64E-03		

Tabela IX.13: Intensidade dos sinais dos padrões P6 e P7 usados para a determinação da precisão intermédia para o chumbo.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P6	1,34E+00	1,37E+00	1,23E-03
	1,14E+00		5,16E-02
	1,20E+00		2,94E-02
	1,64E+00		7,17E-02
	1,54E+00		2,75E-02
Padrão P7	2,23E+00	2,14E+00	8,96E-03
	2,37E+00		5,26E-02
	2,41E+00		7,16E-02
	1,96E+00		3,23E-02
	1,73E+00		1,70E-01
Soma			5,16E-01
Si_(T)	2,54E-01		
Rz	7,11E-01		

IX.2 – Exactidão

- Ensaios de recuperação

A tabela IX.14 contém os valores da recuperação obtida para a amostra.

Tabela IX.14: Ensaios de recuperação para o chumbo nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra ($\mu\text{g/g}$)	Conc. spike ($\mu\text{g/g}$)	Conc. amostra + spike ($\mu\text{g/g}$)	Recuperação (%)
A	9,66E-02	4,77E-01	4,62E-01	76,5
B	1,12E-01	4,77E-01	5,25E-01	86,7
C	1,38E-01	4,77E-01	5,48E-01	85,9

Como podemos verificar através da tabela IX.14, a amostra teve uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

- Erro relativo

Os valores apresentados na tabela IX.15 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do chumbo, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela IX.15: Erro relativo para os padrões de calibração do chumbo.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P3	1,29E-01 ± 2,21E-02	1,70E-02	9,56
P4	3,95E-01 ± 2,46E-02	2,99E-02	4,37
P6	1,37E+00 ± 5,31E-02	2,13E-01	2,27
P7	2,14E+00 ± 8,49E-02	2,89E-01	1,14

Todos os valores obtidos para o erro relativo são inferiores a 10%, tal como é pretendido.

- Teste de hipóteses – teste t

As tabelas IX.16, IX.17 e IX.18 apresentam os valores de t calculados, para o chumbo, de modo a que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela IX.16: Valores da concentração de P4 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o chumbo.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P4	3,72E-01	4,13E-01	1,35E+00	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	3,86E-01				
	3,97E-01				
	3,76E-01				
	4,46E-01				
Média	3,95E-01				
Desvio Padrão	2,99E-02				

Tabela IX.17: Valores da concentração de P6 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o chumbo.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P6	1,34E+00	1,40E+00	3,35E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	1,14E+00				
	1,20E+00				
	1,64E+00				
	1,54E+00				
Média	1,37E+00				
Desvio Padrão	2,13E-01				

Tabela IX.18: Valores da concentração de P7 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o chumbo.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P7	2,23E+00	2,12E+00	1,86E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	2,37E+00				
	2,41E+00				
	1,96E+00				
	1,73E+00				
Média	2,14E+00				
Desvio Padrão	2,89E-01				

- Factor de desempenho – Z-SCORE

A tabela IX.19 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do chumbo.

Tabela IX.19: Factores de desempenho Z-score obtidos para o chumbo.

Padrão	Média	Desvio Padrão	 Z
P3	1,29E-01	1,70E-02	8,06E-01
P4	3,95E-01	2,99E-02	6,05E-01
P6	1,37E+00	2,13E-01	1,50E-01
P7	2,14E+00	2,89E-01	8,30E-02

Como o valor de Z é inferior a 2 para todos os padrões, concluímos que os ensaios são satisfatórios.

IX.3 – Análise de amostras de biodiesel

A tabela IX.20 mostra-nos os valores obtidos da concentração de chumbo nas amostras analisadas.

Tabela IX.20: Concentração de cobre em amostras de biodiesel.

Amostra	Concentração (µg/Kg)
A	9,66E+02
B	1,12E+03
C	1,38E+03

Anexo X

Validação para a quantificação de Silício em biodiesel

X.1 - Avaliação Indirecta**- Curva de calibração**

A tabela X.1 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do silício, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela X.1: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do silício.

Padrões	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Intensidade	4,83E+03	5,78E+03	6,15E+03	8,52E+03	1,54E+04	2,25E+04	4,26E+04	5,96E+04	7,86E+04
	4,66E+03	5,76E+03	5,75E+03	7,36E+03	1,16E+04	1,83E+04	3,39E+04	5,14E+04	6,35E+04
	4,81E+03	5,86E+03	5,62E+03	7,53E+03	1,19E+04	1,85E+04	3,72E+04	5,13E+04	6,18E+04
Média	4,77E+03	5,80E+03	5,84E+03	7,80E+03	1,30E+04	1,98E+04	3,79E+04	5,41E+04	6,80E+04
Desv. Pad.	9,05E+01	5,15E+01	2,77E+02	6,28E+02	2,10E+03	2,39E+03	4,43E+03	4,79E+03	9,26E+03

A tabela X.2 apresenta os parâmetros calculados para a determinação da curva de calibração.

Tabela X.2: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o silício.

Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P0	0,00	0,00	-8,56E-01	7,33E-01	4,75E+03	-2,00E+04	1,71E+04	3,99E+08
P1	4,15E-02	1,72E-03	-8,15E-01	6,64E-01	5,75E+03	-1,90E+04	1,55E+04	3,60E+08
P2	7,50E-02	5,63E-03	-7,81E-01	6,11E-01	5,67E+03	-1,91E+04	1,49E+04	3,63E+08
P3	1,43E-01	2,04E-02	-7,13E-01	5,09E-01	7,95E+03	-1,68E+04	1,20E+04	2,81E+08
P4	4,13E-01	1,71E-01	-4,43E-01	1,96E-01	1,37E+04	-1,11E+04	4,90E+03	1,22E+08
P5	7,08E-01	5,01E-01	-1,49E-01	2,21E-02	2,03E+04	-4,40E+03	6,55E+02	1,94E+07
P6	1,40E+00	1,97E+00	5,47E-01	3,00E-01	3,82E+04	1,34E+04	7,35E+03	1,80E+08
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,26E+00	1,59E+00	5,50E+04	3,03E+04	3,82E+04	9,18E+08
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,95E+00	3,80E+00	7,12E+04	4,65E+04	9,07E+04	2,16E+09
Média	8,56E-01	1,67E+00	4,93E-17	9,36E-01	2,47E+04	-1,62E-12	2,24E+04	5,34E+08
Soma	7,71E+00	1,50E+01	0,00E+00	8,43E+00	2,22E+05	0,00E+00	2,01E+05	4,80E+09

Os parâmetros da curva de calibração do silício são apresentados na tabela X.3.

Tabela X.3: Parâmetros da curva de calibração para o silício.

Parâmetro	Valor
r	0,9998
declive (b)	2,39E+04
ord. origem (a)	4,28E+03
$S_{y/x}$	5,12E+02
S_b	1,76E+02
S_a	2,28E+02

A figura X.1 apresenta a curva de calibração que foi obtida para o elemento silício.

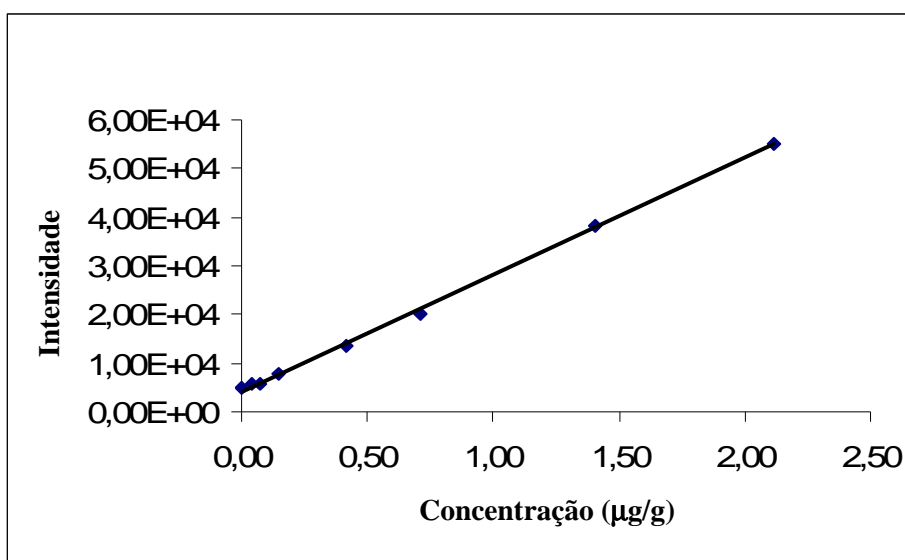


Figura X.1: Curva de calibração obtida para o silício.

A curva de calibração obtida para o silício é:

$$\text{Intensidade} = (4,28\text{E}+03 \pm 4,47\text{E}+02) + (2,39\text{E}+04 \pm 3,46\text{E}+02) * \text{Concentração}$$

- Sensibilidade

$$\text{Sensibilidade} = (2,39\text{E}+04 \pm 3,46\text{E}+02)$$

- Desvio padrão e coeficiente de variação

$$S_m = 2,14E-02$$

$$CV_m = 2,50 \%$$

- Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A tabela X.4 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o silício.

Tabela X.4: Limites analíticos para o silício.

Parâmetro	Valor
LD	63,8 µg/Kg
LQ	153 µg/Kg

- Gama de trabalho

A tabela X.5 apresenta os valores da intensidade para dois padrões de calibração do silício.

Tabela X.5: Intensidade do sinal para os padrões de silício de menor (P2) e de maior (P8) concentração.

Leituras	Intensidade P2	Intensidade P8
1	7,95E-02	7,86E+04
2	7,82E-02	8,12E+04
3	8,02E-02	8,15E+04
4	8,76E-02	8,19E+04
5	8,58E-02	8,19E+04
6	6,15E-02	5,93E+04
7	5,60E-02	6,08E+04
8	9,55E-03	6,15E+04
9	1,66E-02	6,35E+04
10	2,76E-02	6,18E+04
Média	5,83E-02	7,12E+04
Variância	1,14E-03	2,46E+08
PG	2,15E+11 > 3,179 (F _{tab.})	

Como podemos ver pela tabela X.5, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Assim sendo, é necessário recorrer a uma calibração pesada.

- Calibração pesada

A tabela X.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada.

Tabela X.6: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do silício.

	xi	xi ²	yi	Syi	1/si ²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi ²
P0	0,00	0,00	4,75E+03	3,17E+02	9,94E-06	3,88E+00	0,00	1,85E+04	0,00	0,00
P1	4,15E-02	1,70E-03	5,75E+03	3,22E+02	9,63E-06	3,76E+00	1,56E-01	2,16E+04	8,98E+02	6,48E-03
P2	7,50E-02	5,60E-03	5,67E+03	7,12E+02	1,97E-06	7,70E-01	5,78E-02	4,37E+03	3,28E+02	4,33E-03
P3	1,43E-01	2,04E-02	7,95E+03	9,63E+02	1,08E-06	4,21E-01	6,03E-02	3,35E+03	4,79E+02	8,62E-03
P4	4,13E-01	1,71E-01	1,37E+04	2,21E+03	2,04E-07	7,98E-02	3,30E-02	1,09E+03	4,51E+02	1,36E-02
P5	7,08E-01	5,01E-01	2,03E+04	2,66E+03	1,41E-07	5,51E-02	3,90E-02	1,12E+03	7,93E+02	2,76E-02
P6	1,40E+00	1,97E+00	3,82E+04	5,20E+03	3,70E-08	1,45E-02	2,03E-02	5,51E+02	7,74E+02	2,85E-02
P7	2,12E+00	4,48E+00	5,50E+04	6,95E+03	2,07E-08	8,08E-03	1,71E-02	4,45E+02	9,41E+02	3,62E-02
P8	2,81E+00	7,88E+00	7,12E+04	1,04E+04	9,16E-09	3,58E-03	1,00E-02	2,55E+02	7,15E+02	2,82E-02
Soma	7,71E+00	1,50E+01	2,22E+05	2,98E+04	2,30E-05	9,00E+00	3,94E-01	5,13E+04	5,38E+03	1,54E-01
Média	8,56E-01	1,67E+00	2,47E+04	3,31E+03	2,56E-06	1,00E+00	4,37E-02	5,70E+03	5,98E+02	1,71E-02

A curva de calibração pesada obtida para o silício é:

$$\text{Intensidade}_w = (4,69\text{E}+03 \pm 4,65\text{E}-03) + (2,30\text{E}+04 \pm 2,90\text{E}+02) * \text{Concentração}_w$$

- Linearidade

$$DS^2 = -5,30\text{E}+19$$

$$PG = -4,00$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}}$ ($4,00 < 5,35$), concluímos que a função é linear.

-Precisão

Teste de Grubbs

A tabela X.8 e X.10 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

As tabelas X.7 e X.9 contêm os valores da concentração de silício, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

Tabela X.7: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o silício.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	7,95E-02	9,55E-03	5,83E-02	2,98E-02
2	7,82E-02	1,66E-02		
3	8,02E-02	2,76E-02		
4	8,76E-02	5,60E-02		
5	8,58E-02	6,15E-02		
6	6,15E-02	7,82E-02		
7	5,60E-02	7,95E-02		
8	9,55E-03	8,02E-02		
9	1,66E-02	8,58E-02		
10	2,76E-02	8,76E-02		

Tabela X.8: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o silício.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,63E+00
G_{máx.}	9,83E-01

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Tabela X.9: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o silício.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	3,12E+00	2,31E+00	2,80E+00	4,38E-01
2	3,22E+00	2,37E+00		
3	3,23E+00	2,40E+00		
4	3,25E+00	2,41E+00		
5	3,25E+00	2,48E+00		
6	2,31E+00	3,12E+00		
7	2,37E+00	3,22E+00		
8	2,40E+00	3,23E+00		
9	2,48E+00	3,25E+00		
10	2,41E+00	3,25E+00		

Tabela X.10: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o silício.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,14E+00
G_{máx.}	1,03E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Repetibilidade

A tabela X.11 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do silício.

Tabela X.11: Limite de repetibilidade e coeficiente de repetibilidade para o silício.

Padrão	x ₁	x ₂	x ₃	Média	S _{ri}	r	x ₂ - x ₁	x ₃ - x ₂	CVr
P3	1,29E-01	1,36E-01	1,28E-01	1,31E-01	4,42E-03	1,24E-02	7,27E-03	8,00E-03	3,37E+00
P4	4,65E-01	4,85E-01	4,80E-01	4,77E-01	1,03E-02	2,88E-02	1,99E-02	5,48E-03	2,16E+00
P5	7,63E-01	7,81E-01	7,73E-01	7,72E-01	8,69E-03	2,43E-02	1,73E-02	7,72E-03	1,13E+00
P6	1,61E+00	1,61E+00	1,61E+00	1,61E+00	3,60E-03	1,01E-02	5,61E-05	6,21E-03	2,23E-01

Precisão intermédia

Nas tabelas X.12 e X.13 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o silício.

Tabela X.12: Intensidade dos sinais dos padrões P2 e P3 usados para a determinação da precisão intermédia para o silício.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P2	7,95E-02	7,11E-02	7,10E-05
	7,82E-02		5,12E-05
	8,02E-02		8,31E-05
	6,15E-02		9,19E-05
	5,60E-02		2,28E-04
Padrão P3	1,78E-01	1,52E-01	6,62E-04
	1,89E-01		1,36E-03
	1,29E-01		5,31E-04
	1,36E-01		2,49E-04
	1,28E-01		5,65E-04
Soma			3,89E-03
Si_(T)	2,20E-02		
Rz	6,17E-02		

Tabela X.13: Intensidade dos sinais dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia para o silício.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P7	2,37E+00	2,11E+00	6,86E-02
	2,32E+00		4,49E-02
	1,90E+00		4,12E-02
	1,97E+00		1,76E-02
	1,97E+00		1,91E-02
Padrão P8	3,12E+00	2,39E+00	5,14E-03
	3,22E+00		6,96E-01
	2,40E+00		2,93E-05
	2,48E+00		8,54E-03
	2,41E+00		4,52E-04
Soma			9,02E-01
Si_(T)	3,36E-01		
Rz	9,40E-01		

X.2 – Exactidão

- Ensaios de recuperação

A tabela X.14 contém os valores da recuperação obtida para a amostra.

Tabela X.14: Ensaios de recuperação para o silício nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra (µg/g)	Conc. spike (µg/g)	Conc. amostra + spike (µg/g)	Recuperação (%)
A	0,00	4,77E-01	4,75E-01	103
B	0,00	4,77E-01	4,58E-01	102
C	0,00	4,77E-01	5,76E-01	> 125

Como podemos verificar através da tabela X.14, todas as amostras tiveram uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

- Erro relativo

Os valores apresentados na tabela X.15 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do silício, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela X.15: Erro relativo para os padrões de calibração do silício.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P2	5,83E-02 ± 1,85E-02	2,98E-02	22,32
P3	1,54E-01 ± 2,50E-02	4,03E-02	7,63
P4	3,93E-01 ± 5,74E-02	9,27E-02	4,83
P5	6,72E-01 ± 6,91E-02	1,12E-01	5,07
P6	1,42E+00 ± 1,35E-01	2,18E-01	1,09
P7	2,13E+00 ± 1,81E-01	2,91E-01	0,45
P8	2,80E+00 ± 2,71E-01	4,38E-01	0,12

O valor do erro relativo calculado para P2 está acima de 10% pois a concentração deste padrão é muito próxima do limite de detecção.

- Teste de hipóteses – teste t

As tabelas X.16, X.17 e X.18 apresentam os valores de t calculados, para o silício, de modo a que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela X.16: Valores da concentração de P4 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o silício.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P4	4,65E-01	4,13E-01	6,80E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	4,85E-01				
	4,88E-01				
	4,80E-01				
	4,86E-01				
	2,98E-01				
	3,08E-01				
	3,19E-01				
	3,04E-01				
	2,99E-01				
Média	3,93E-01				
Desvio Padrão	9,27E-02				

Tabela X.17: Valores da concentração de P6 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o silício.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P6	1,61E+00	1,40E+00	2,21E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	1,63E+00				
	1,62E+00				
	1,61E+00				
	1,61E+00				
	1,24E+00				
	1,14E+00				
	1,15E+00				
	1,38E+00				
	1,20E+00				
Média	1,42E+00				
Desvio Padrão	2,18E-01				

Tabela X.18: Valores da concentração de P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o silício.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P8	3,12E+00	2,81E+00	2,36E-02	2,29	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	3,22E+00				
	3,23E+00				
	3,25E+00				
	3,25E+00				
	2,31E+00				
	2,37E+00				
	2,40E+00				
	2,48E+00				
2,41E+00					
Média	2,80E+00				
Desvio Padrão	4,38E-01				

- Factor de desempenho – Z-SCORE

A tabela X.19 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do silício.

Tabela X.19: Factores de desempenho Z-score obtidos para o silício.

Padrão	Média	Desvio Padrão	Z
P2	5,83E-02	2,98E-02	5,61E-01
P3	1,54E-01	4,03E-02	2,70E-01
P4	3,93E-01	9,27E-02	2,15E-01
P5	6,72E-01	1,12E-01	3,21E-01
P6	1,42E+00	2,18E-01	7,00E-02
P7	2,13E+00	2,91E-01	3,28E-02
P8	2,80E+00	4,38E-01	7,45E-03

Como o valor de Z é inferior a 2 para todos os padrões, concluímos que os ensaios são satisfatórios.

X.3 – Análise de amostras de biodiesel

Os valores obtidos para o silício, nas amostras analisadas, foram abaixo do limite de detecção. Daí que não foi possível quantificar este elemento.

Anexo XI

Validação para a quantificação de Vanádio em biodiesel

XI.1 - Avaliação Indirecta**- Curva de calibração**

A tabela XI.1 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do vanádio, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela XI.1: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do vanádio.

Padrões	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Intensidade	5,74E+02	7,75E+03	1,38E+04	2,50E+04	7,69E+04	1,21E+05	2,54E+05	3,76E+05	4,98E+05
	6,93E+02	7,75E+03	1,39E+04	2,49E+04	7,67E+04	1,22E+05	2,51E+05	3,79E+05	5,02E+05
	5,20E+02	7,71E+03	1,39E+04	2,47E+04	7,66E+04	1,22E+05	2,51E+05	3,78E+05	4,97E+05
Média	5,96E+02	7,74E+03	1,39E+04	2,49E+04	7,68E+04	1,21E+05	2,52E+05	3,77E+05	4,99E+05
Desv. Pad.	8,86E+01	2,10E+01	5,35E+01	1,28E+02	1,47E+02	3,61E+02	1,85E+03	1,50E+03	2,79E+03

A tabela XI.2 apresenta os parâmetros calculados para a determinação da curva de calibração.

Tabela XI.2: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o vanádio.

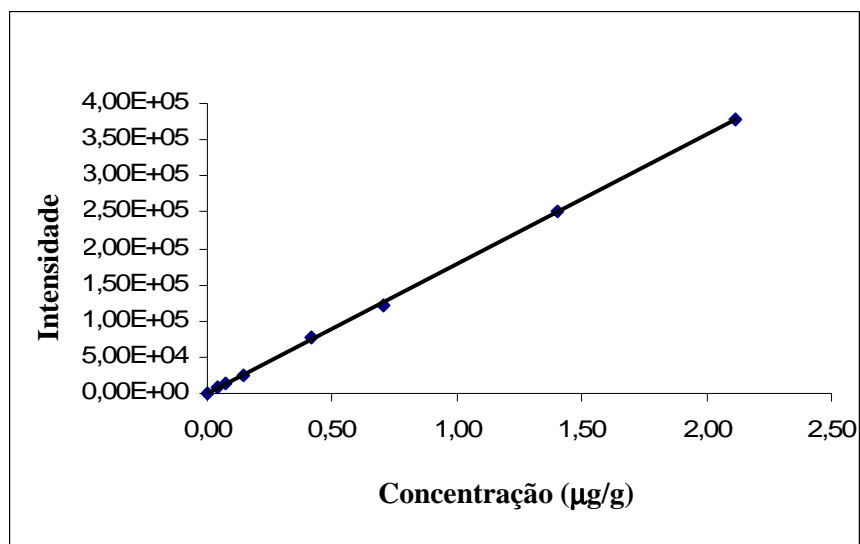
Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P0	0,00	0,00	-8,56E-01	7,33E-01	6,05E+02	-1,52E+05	1,30E+05	2,31E+10
P1	4,15E-02	1,72E-03	-8,15E-01	6,64E-01	7,74E+03	-1,45E+05	1,18E+05	2,10E+10
P2	7,50E-02	5,63E-03	-7,81E-01	6,11E-01	1,38E+04	-1,39E+05	1,08E+05	1,92E+10
P3	1,43E-01	2,04E-02	-7,13E-01	5,09E-01	2,49E+04	-1,28E+05	9,11E+04	1,63E+10
P4	4,13E-01	1,71E-01	-4,43E-01	1,96E-01	7,66E+04	-7,60E+04	3,37E+04	5,77E+09
P5	7,08E-01	5,01E-01	-1,49E-01	2,21E-02	1,22E+05	-3,09E+04	4,60E+03	9,57E+08
P6	1,40E+00	1,97E+00	5,47E-01	3,00E-01	2,52E+05	9,92E+04	5,43E+04	9,85E+09
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,26E+00	1,59E+00	3,77E+05	2,24E+05	2,82E+05	5,03E+10
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,95E+00	3,80E+00	4,99E+05	3,47E+05	6,76E+05	1,20E+11
Média	8,56E-01	1,67E+00	4,93E-17	9,36E-01	1,53E+05	-1,29E-11	1,67E+05	2,96E+10
Soma	7,71E+00	1,50E+01	0,00	8,43E+00	1,37E+06	0,00	1,50E+06	2,67E+11

Os parâmetros da curva de calibração do vanádio são apresentados na tabela XI.3.

Tabela XI.3: Parâmetros da curva de calibração para o vanádio.

Parâmetro	Valor
r	0,9999
declive (b)	1,78E+05
ord. origem (a)	2,41E+02
S_{y/x}	2,17E+03
S_b	7,46E+02
S_a	9,64E+02

A figura XI.1 apresenta a curva de calibração que foi obtida para o elemento vanádio.

**Figura XI.1: Curva de calibração obtida para o vanádio.**

A curva de calibração obtida para o vanádio é:

$$\text{Intensidade} = (2,41\text{E}+02 \pm 1,89\text{E}+03) + (1,78\text{E}+05 \pm 1,46\text{E}+03) * \text{Concentração}$$

- Sensibilidade

$$\text{Sensibilidade} = (1,78\text{E}+05 \pm 1,46\text{E}+03)$$

- Desvio padrão e coeficiente de variação

$$S_m = 1,22E-02$$

$$CV_m = 1,42 \%$$

- Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A tabela XI.4 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o vanádio.

Tabela XI.4: Limites analíticos para o vanádio.

Parâmetro	Valor
LD	4,35 µg/Kg
LQ	9,01 µg/Kg

- Gama de trabalho

A tabela XI.5 apresenta os valores da intensidade para dois padrões de calibração do vanádio.

Tabela XI.5: Intensidade do sinal para os padrões de vanádio de menor (P0) e de maior (P8) concentração.

Leituras	Intensidade P0	Intensidade P8
1	8,04E+02	4,98E+05
2	5,74E+02	5,03E+05
3	4,95E+02	5,02E+05
4	7,45E+02	4,97E+05
5	6,93E+02	4,95E+05
6	5,06E+02	-
7	5,20E+02	-
8	5,01E+02	-
Média	6,05E+02	4,99E+05
Variância	1,54E+04	1,27E+07
PG	8,27E+02 > 6,094 (F _{tab.})	

Como podemos ver pela tabela XI.5, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Assim sendo, é necessário recorrer a uma calibração pesada.

- Calibração pesada

A tabela XI.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada.

Tabela XI.6: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do vanádio.

	xi	xi ²	yi	Syi	1/si ²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi ²
P0	0,00	0,00	6,05E+02	1,24E+02	6,51E-05	1,70E+00	0,00	1,03E+03	0,00	0,00
P1	4,15E-02	1,70E-03	7,74E+03	7,07E+01	2,00E-04	5,22E+00	2,17E-01	4,04E+04	1,68E+03	8,99E-03
P2	7,50E-02	5,60E-03	1,38E+04	1,76E+02	3,25E-05	8,48E-01	6,36E-02	1,17E+04	8,78E+02	4,77E-03
P3	1,43E-01	2,04E-02	2,49E+04	1,52E+02	4,32E-05	1,13E+00	1,61E-01	2,81E+04	4,02E+03	2,31E-02
P4	4,13E-01	1,71E-01	7,66E+04	7,02E+02	2,03E-06	5,29E-02	2,19E-02	4,05E+03	1,67E+03	9,04E-03
P5	7,08E-01	5,01E-01	1,22E+05	7,84E+02	1,63E-06	4,25E-02	3,01E-02	5,16E+03	3,66E+03	2,13E-02
P6	1,40E+00	1,97E+00	2,52E+05	5,70E+03	3,08E-08	8,04E-04	1,13E-03	2,02E+02	2,84E+02	1,58E-03
P7	2,12E+00	4,48E+00	3,77E+05	2,80E+03	1,28E-07	3,34E-03	7,07E-03	1,26E+03	2,66E+03	1,50E-02
P8	2,81E+00	7,88E+00	4,99E+05	3,56E+03	7,88E-08	2,06E-03	5,78E-03	1,03E+03	2,88E+03	1,62E-02
Soma	7,71E+00	1,50E+01	1,37E+06	1,41E+04	3,45E-04	9,00E+00	5,08E-01	9,29E+04	1,77E+04	9,99E-02
Média	8,56E-01	1,67E+00	1,53E+05	1,56E+03	3,83E-05	1,00E+00	5,64E-02	1,03E+04	1,97E+03	1,11E-02

A curva de calibração pesada obtida para o silício é:

$$\text{Intensidade}_w = (4,44E+02 \pm 2,03E-03) + (1,75E+05 \pm 5,10E+02) * \text{Concentração}_w$$

- Linearidade

$$DS^2 = -5,00$$

$$PG = -2,78E+21$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}} (5,00 < 5,35)$, concluímos que a função é linear.

-Precisão

Teste de Grubbs

A tabela XI.8 e XI.10 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

As tabelas XI.7 e XI.9 contêm os valores da concentração de vanádio, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

Tabela XI.7: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o vanádio.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	4,16E-02	4,16E-02	4,22E-02	3,98E-04
2	4,22E-02	4,20E-02		
3	4,22E-02	4,22E-02		
4	4,20E-02	4,22E-02		
5	4,27E-02	4,27E-02		

Tabela XI.8: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o vanádio.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,36E+00
G_{máx.}	1,41E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Tabela XI.9: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o vanádio.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	2,80E+00	2,78E+00	2,81E+00	2,00E-02
2	2,83E+00	2,79E+00		
3	2,82E+00	2,80E+00		
4	2,79E+00	2,82E+00		
5	2,78E+00	2,83E+00		

Tabela XI.10: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o vanádio.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,21E+00
G_{máx.}	1,15E+00

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Repetibilidade

A tabela XI.11 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do vanádio.

Tabela XI.11: Limite de repetibilidade e coeficiente de repetibilidade para o vanádio.

Padrão	x₁	x₂	x₃	Média	S_{ri}	r	 x₂ - x₁ 	 x₃ - x₂ 	CVr
P3	1,39E-01	1,40E-01	1,39E-01	1,39E-01	4,09E-04	1,14E-03	5,40E-04	8,01E-04	2,94E-01
P4	4,22E-01	4,30E-01	4,30E-01	4,27E-01	4,30E-03	1,21E-02	7,71E-03	5,28E-04	1,01E+00
P5	6,89E-01	6,83E-01	6,83E-01	6,85E-01	3,77E-03	1,06E-02	6,49E-03	7,71E-05	5,50E-01
P6	1,43E+00	1,41E+00	1,41E+00	1,42E+00	1,04E-02	2,92E-02	1,73E-02	1,47E-03	7,35E-01

Precisão intermédia

Nas tabelas XI.12 e XI.13 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o vanádio.

Tabela XI.12: Intensidade dos sinais dos padrões P1 e P2 usados para a determinação da precisão intermédia para o vanádio.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P1	4,16E-02	4,22E-02	2,91E-07
	4,22E-02		4,66E-09
	4,22E-02		3,00E-09
	4,20E-02		2,05E-08
	4,27E-02		3,13E-07
Padrão P2	7,46E-02	7,63E-02	2,90E-06
	7,64E-02		1,00E-08
	7,70E-02		4,56E-07
	7,70E-02		4,77E-07
	7,65E-02		5,58E-08
Soma			4,53E-06
Si_(T)	7,52E-04		
Rz	2,11E-03		

Tabela XI.13: Intensidade dos sinais dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia para o vanádio.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P7	2,11E+00	2,12E+00	3,29E-05
	2,13E+00		9,95E-05
	2,09E+00		6,24E-04
	2,12E+00		5,57E-05
	2,13E+00		1,76E-04
Padrão P8	2,80E+00	2,81E+00	1,36E-05
	2,83E+00		5,28E-04
	2,82E+00		3,14E-04
	2,79E+00		1,64E-04
	2,78E+00		5,85E-04
Soma			2,59E-03
Si_(T)	1,80E-02		
Rz	5,04E-02		

XI.2 – Exactidão

- Ensaios de recuperação

A tabela XI.14 contém os valores da recuperação obtida para a amostra.

Tabela XI.14: Ensaios de recuperação para o vanádio nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra ($\mu\text{g/g}$)	Conc. spike ($\mu\text{g/g}$)	Conc. amostra + spike ($\mu\text{g/g}$)	Recuperação (%)
A	2,34E-02	4,77E-01	4,26E-01	84,3
B	2,35E-02	4,77E-01	4,73E-01	94,1
C	2,36E-02	4,77E-01	5,25E-01	105

Como podemos verificar através da tabela XI.14, todas as amostras tiveram uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

- Erro relativo

Os valores apresentados na tabela XI.15 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do vanádio, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela XI.15: Erro relativo para os padrões de calibração do vanádio.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P1	4,22E-02 ± 3,49E-04	3,98E-04	1,58
P2	7,63E-02 ± 8,65E-04	9,87E-04	1,74
P3	1,39E-01 ± 7,50E-04	8,55E-04	3,10
P4	4,29E-01 ± 3,46E-03	3,95E-03	3,88
P5	6,82E-01 ± 3,87E-03	4,41E-03	3,57
P6	1,41E+00 ± 2,81E-02	3,21E-02	0,75
P7	2,12E+00 ± 1,38E-02	1,57E-02	0,04
P8	2,81E+00 ± 1,76E-02	2,00E-02	0,06

Todos os valores obtidos para o erro relativo são inferiores a 10%, tal como é pretendido.

- Teste de hipóteses – teste t

As tabelas XI.16, XI.17 e XI.18 apresentam os valores de t calculados, para o vanádio, de modo a que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela XI.16: Valores da concentração de P4 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o vanádio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	 t_{cal.} 	t_{tab.}	Conclusão
P4	4,16E-01	4,13E-01	1,12E+00	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	4,11E-01				
	4,10E-01				
	4,26E-01				
	4,20E-01				
Média	4,13E-01				
Desvio Padrão	4,16E-01				

Tabela XI.17: Valores da concentração de P6 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o vanádio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P6	1,46E+00	1,40E+00	7,35E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	1,43E+00				
	1,41E+00				
	1,41E+00				
	1,37E+00				
Média	1,41E+00				
Desvio Padrão	3,21E-02				

Tabela XI.18: Valores da concentração de P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o vanádio.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P8	2,80E+00	2,81E+00	1,98E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	2,83E+00				
	2,82E+00				
	2,79E+00				
	2,78E+00				
Média	2,81E+00				
Desvio Padrão	2,00E-02				

- Factor de desempenho – Z-SCORE

A tabela XI.19 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do vanádio.

Tabela XI.19: Factores de desempenho Z-score obtidos para o vanádio.

Padrão	Média	Desvio Padrão	 Z
P1	4,17E-02	1,51E-03	1,44E-01
P2	7,34E-02	1,17E-03	1,36E+00
P3	1,35E-01	7,62E-03	1,09E+00
P4	4,16E-01	6,04E-03	4,56E-01
P5	7,18E-01	1,57E-02	6,27E-01
P6	1,40E+00	5,96E-02	7,90E-02
P7	2,12E+00	1,57E-02	5,93E-02
P8	2,81E+00	2,55E-01	2,76E-04

Como o valor de Z é inferior a 2 para todos os padrões, concluímos que os ensaios são satisfatórios.

XI.3 – Análise de amostras de biodiesel

A tabela XI.20 mostra-nos os valores obtidos da concentração de vanádio nas amostras analisadas.

Tabela XI.20: Concentração de cobre em amostras de biodiesel.

Amostra	Concentração
A	2,34E+02
B	2,35E+02
C	2,36E+02

Anexo XII

Validação para a quantificação de Zinco em biodiesel

XII.1 - Avaliação Indirecta**- Curva de calibração**

A tabela XII.1 indica os valores de intensidade obtidos para os padrões de calibração do zinco, bem como a sua média e desvio padrão.

Tabela XII.1: Intensidade dos sinais obtidos para os padrões de calibração do zinco.

Padrões	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Intensidade	1,29E+02	2,57E+03	4,50E+03	8,56E+03	2,71E+04	4,28E+04	8,89E+04	1,36E+05	1,81E+05
	1,37E+02	2,57E+03	4,42E+03	8,58E+03	2,72E+04	4,25E+04	9,04E+04	1,36E+05	1,81E+05
	1,45E+02	2,57E+03	4,50E+03	8,58E+03	2,69E+04	4,30E+04	8,95E+04	1,37E+05	1,80E+05
Média	1,37E+02	2,57E+03	4,47E+03	8,57E+03	2,70E+04	4,28E+04	8,96E+04	1,36E+05	1,81E+05
Desv. Pad.	7,89E+00	3,52E+00	4,45E+01	6,42E+00	1,65E+02	2,58E+02	7,64E+02	5,35E+02	7,24E+02

A tabela XII.2 apresenta os parâmetros calculados para a determinação da curva de calibração.

Tabela XII.2: Valores usados para a obtenção da curva de calibração para o zinco.

Padrões	x_i	x_i^2	$x_i - x_{med}$	$(x_i - x_{med})^2$	y_i	$y_i - y_{med}$	$(x_i - x_{med}) * (y_i - y_{med})$	$(y_i - y_{med})^2$
P0	0,00	0,00	-8,56E-01	7,33E-01	1,37E+02	-5,42E+04	4,64E+04	2,93E+09
P1	4,15E-02	1,72E-03	-8,15E-01	6,64E-01	2,55E+03	-5,18E+04	4,22E+04	2,68E+09
P2	7,50E-02	5,63E-03	-7,81E-01	6,11E-01	4,42E+03	-4,99E+04	3,90E+04	2,49E+09
P3	1,43E-01	2,04E-02	-7,13E-01	5,09E-01	8,51E+03	-4,58E+04	3,27E+04	2,10E+09
P4	4,13E-01	1,71E-01	-4,43E-01	1,96E-01	2,68E+04	-2,75E+04	1,22E+04	7,56E+08
P5	7,08E-01	5,01E-01	-1,49E-01	2,21E-02	4,26E+04	-1,17E+04	1,74E+03	1,38E+08
P6	1,40E+00	1,97E+00	5,47E-01	3,00E-01	8,97E+04	3,54E+04	1,94E+04	1,25E+09
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,26E+00	1,59E+00	1,35E+05	8,08E+04	1,02E+05	6,53E+09
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,95E+00	3,80E+00	1,79E+05	1,25E+05	2,43E+05	1,55E+10
Média	8,56E-01	1,67E+00	4,93E-17	9,36E-01	5,43E+04	6,47E-12	5,98E+04	3,82E+09
Soma	7,71E+00	1,50E+01	0,00	8,43E+00	4,89E+05	0,00E+00	5,38E+05	3,44E+10

Os parâmetros da curva de calibração do zinco são apresentados na tabela XII.3.

Tabela XII.3: Parâmetros da curva de calibração para o zinco.

Parâmetro	Valor
r	0,9999
declive (b)	6,39E+04
ord. origem (a)	-4,06E+02
$S_{y/x}$	9,56E+02
S_b	3,29E+02
S_a	4,25E+02

A figura XII.1 apresenta a curva de calibração que foi obtida para o elemento zinco.

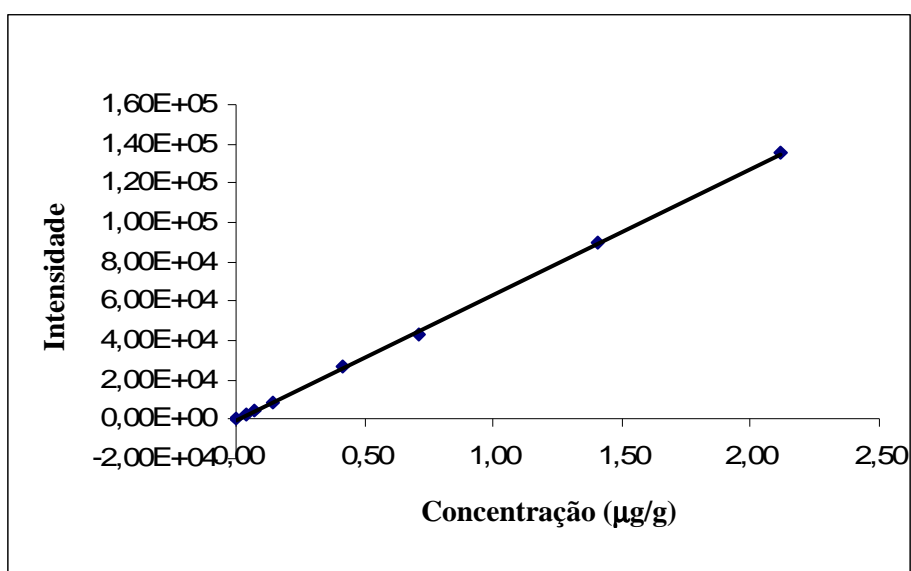


Figura XII.1: Curva de calibração obtida para o zinco.

A curva de calibração obtida para o zinco é:

$$\text{Intensidade} = (-4,06E+02 \pm 8,34E+02) + (6,39E+04 \pm 6,45E+02) \cdot \text{Concentração}$$

- Sensibilidade

$$\text{Sensibilidade} = (6,39E+04 \pm 6,45E+02)$$

- Desvio padrão e coeficiente de variação

$$S_m = 1,50E-02$$

$$CV_m = 1,75 \%$$

- Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A tabela XII.4 mostra-nos os valores do limite de detecção e de quantificação, respectivamente, para o zinco.

Tabela XII.4: Limites analíticos para o zinco.

Parâmetro	Valor
LD	10,2 µg/Kg
LQ	13,7 µg/Kg

- Gama de trabalho

A tabela XII.5 apresenta os valores da intensidade para dois padrões de calibração do zinco.

Tabela XII.5: Intensidade do sinal para os padrões de zinco de menor (P0) e de maior (P8) concentração.

Leituras	Intensidade P0	Intensidade P8
1	1,96E+02	1,71E+05
2	1,29E+02	1,81E+05
3	1,37E+02	1,81E+05
4	9,41E+01	1,80E+05
5	1,71E+02	1,82E+05
6	1,47E+02	-
7	9,15E+01	-
8	1,21E+02	-
9	1,45E+02	-
Média	1,37E+02	1,79E+05
Variância	1,28E+03	2,17E+07
PG	1,69E+04 > 6,041 (F _{tab.})	

Como podemos ver pela tabela XII.5, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Assim sendo, é necessário recorrer a uma calibração pesada.

- Calibração pesada

A tabela XII.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da curva de calibração pesada.

Tabela XII.6: Valores utilizados para a obtenção da curva de calibração pesada do zinco.

	xi	xi ²	yi	Syi	1/si ²	wi	wi*xi	wi*yi	wi*xi*yi	wi*xi ²
P0	0,00	0,00	1,37E+02	3,35E+01	8,90E-04	6,00E+00	0,00	8,21E+02	0,00	0,00
P1	4,15E-02	1,70E-03	2,55E+03	5,28E+01	3,59E-04	2,42E+00	1,00E-01	6,17E+03	2,56E+02	4,16E-03
P2	7,50E-02	5,60E-03	4,42E+03	1,37E+02	5,35E-05	3,61E-01	2,70E-02	1,60E+03	1,20E+02	2,03E-03
P3	1,43E-01	2,04E-02	8,51E+03	1,90E+02	2,77E-05	1,86E-01	2,66E-02	1,59E+03	2,27E+02	3,81E-03
P4	4,13E-01	1,71E-01	2,68E+04	6,91E+02	2,10E-06	1,41E-02	5,83E-03	3,79E+02	1,56E+02	2,41E-03
P5	7,08E-01	5,01E-01	4,26E+04	6,70E+02	2,23E-06	1,50E-02	1,06E-02	6,39E+02	4,53E+02	7,52E-03
P6	1,40E+00	1,97E+00	8,97E+04	9,68E+02	1,07E-06	7,19E-03	1,01E-02	6,45E+02	9,05E+02	1,42E-02
P7	2,12E+00	4,48E+00	1,35E+05	3,07E+03	1,06E-07	7,17E-04	1,52E-03	9,69E+01	2,05E+02	3,21E-03
P8	2,81E+00	7,88E+00	1,79E+05	4,66E+03	4,61E-08	3,11E-04	8,72E-04	5,56E+01	1,56E+02	2,45E-03
Soma	7,71E+00	1,50E+01	4,89E+05	1,05E+04	1,34E-03	9,00E+00	1,83E-01	1,20E+04	2,48E+03	3,98E-02
Média	8,56E-01	1,67E+00	5,43E+04	1,16E+03	1,48E-04	1,00E+00	2,03E-02	1,33E+03	2,75E+02	4,42E-03

A curva de calibração pesada obtida para o zinco é:

$$\text{Intensidade}_w = (7,21E+01 \pm 8,03E-04) + (6,20E+04 \pm 1,79E+02) * \text{Concentração}_w$$

- Linearidade

$$DS^2 = -1,28E+20$$

$$PG = -5,00$$

Como $|PG| < F_{\text{tab}} (5,00 < 5,35)$, concluímos que a função é linear.

-Precisão

Teste de Grubbs

A tabela XII.8 e XII.10 apresentam os valores de G obtidos para o padrão de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

As tabelas XII.7 e XII.9 contêm os valores da concentração de zinco, bem como a sua média e o seu desvio padrão, para os padrões de concentração mais baixa e mais alta, respectivamente.

Tabela XII.7: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais baixa para o zinco.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	4,49E-02	4,49E-02	4,63E-02	8,27E-04
2	4,65E-02	4,65E-02		
3	4,71E-02	4,65E-02		
4	4,66E-02	4,66E-02		
5	4,65E-02	4,71E-02		

Tabela XII.8: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais baixa para o zinco.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,71E+00
G_{máx.}	9,15E-01

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Tabela XII.9: Teste de Grubbs para o padrão de concentração mais alta para o zinco.

Leitura	Concentração (µg/g)	Concentrações ordenadas (µg/g)	Média	Desvio Padrão
1	2,68E+00	2,68E+00	2,81E+00	7,29E-02
2	2,83E+00	2,82E+00		
3	2,85E+00	2,83E+00		
4	2,82E+00	2,85E+00		
5	2,85E+00	2,85E+00		

Tabela XII.10: Valores de G tabelado e G calculado para o padrão de concentração mais alta para o zinco.

G_{tab.}	2,29
G_{min.}	-1,77E+00
G_{máx.}	5,92E-01

Como os valores de G calculados são inferior ao G tabelado concluímos que não existem valores aberrantes.

Repetibilidade

A tabela XII.11 apresenta os valores de repetibilidade para os padrões do zinco.

Tabela XII.11: Limite de repetibilidade e coeficiente de repetibilidade para o zinco.

Padrão	x₁	x₂	x₃	Média	S_{ri}	r	 x₂ - x₁ 	 x₃ - x₂ 	CVr
P3	1,42E-01	1,41E-01	1,41E-01	1,41E-01	6,51E-04	1,82E-03	1,14E-03	2,73E-05	4,62E-01
P4	4,30E-01	4,32E-01	4,27E-01	4,30E-01	2,58E-03	7,22E-03	1,68E-03	5,06E-03	6,00E-01
P5	6,77E-01	6,81E-01	6,79E-01	6,79E-01	2,18E-03	6,10E-03	4,35E-03	2,27E-03	3,21E-01
P6	1,40E+00	1,41E+00	1,40E+00	1,40E+00	6,38E-03	1,79E-02	1,02E-02	1,17E-02	4,56E-01

Precisão intermédia

Nas tabelas XII.12 e XII.13 estão apresentados os valores da precisão intermédia para o zinco.

Tabela XII.12: Intensidade dos sinais dos padrões P1 e P2 usados para a determinação da precisão intermédia para o zinco.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P1	4,49E-02	4,63E-02	2,01E-06
	4,65E-02		3,28E-08
	4,71E-02		5,72E-07
	4,66E-02		8,02E-08
	4,65E-02		3,87E-08
Padrão P2	7,19E-02	7,56E-02	1,37E-05
	7,69E-02		1,75E-06
	7,68E-02		1,35E-06
	7,56E-02		1,37E-10
	7,68E-02		1,50E-06
Soma			2,10E-05
Si (T)	1,62E-03		
Rz	4,54E-03		

Tabela XII.13: Intensidade dos sinais dos padrões P7 e P8 usados para a determinação da precisão intermédia para o zinco.

	x₁ (µg/g)	média	(x₁-média)²
Padrão P7	2,04E+00	2,12E+00	7,21E-03
	2,14E+00		3,67E-04
	2,13E+00		1,14E-04
	2,15E+00		7,64E-04
	2,15E+00		7,52E-04
Padrão P8	2,68E+00	2,81E+00	1,67E-02
	2,83E+00		7,83E-04
	2,85E+00		1,62E-03
	2,82E+00		3,12E-04
	2,85E+00		1,87E-03
Soma			3,05E-02
Si_(T)	6,17E-02		
Rz	1,73E-01		

XII.2 – Exactidão

- Ensaios de recuperação

A tabela XII.14 contém os valores da recuperação obtida para a amostra.

Tabela XII.14: Ensaios de recuperação para o zinco, nas amostras analisadas.

Amostra	Conc. amostra ($\mu\text{g/g}$)	Conc. spike ($\mu\text{g/g}$)	Conc. amostra + spike ($\mu\text{g/g}$)	Recuperação (%)
A	2,24E-02	4,77E-01	4,05E-01	80,1
B	2,27E-02	4,77E-01	4,45E-01	88,5
C	2,38E-02	4,77E-01	5,07E-01	101

Como podemos verificar através da tabela X.14, todas as amostras tiveram uma percentagem de recuperação dentro do intervalo necessário para considerar o método selectivo e específico, ou seja, superiores a 75% e inferiores a 125%.

- Erro relativo

Os valores apresentados na tabela X.15 indicam o valor do erro relativo para os padrões de calibração do zinco, bem como os valores da média da concentração de cada padrão, e seu respectivo desvio padrão.

Tabela XII.15: Erro relativo para os padrões de calibração do zinco.

Padrão	Conc. (µg/g)	Desv. Pad.	Erro relativo (%)
P1	4,63E-02 ± 7,25E-04	8,27E-04	11,62
P2	7,56E-02 ± 1,88E-03	2,14E-03	0,80
P3	1,40E-01 ± 2,61E-03	2,98E-03	2,44
P4	4,26E-01 ± 9,48E-03	1,08E-02	3,09
P5	6,73E-01 ± 9,19E-03	1,05E-02	4,94
P6	1,41E+00 ± 1,33E-02	1,52E-02	0,49
P7	2,12E+00 ± 4,21E-02	4,80E-02	0,25
P8	2,81E+00 ± 6,39E-02	7,29E-02	0,01

O valor do erro relativo calculado para P1 está acima de 10% pois a concentração deste padrão é muito próxima do limite de detecção.

- Teste de hipóteses – teste t

As tabelas XII.16, XII.17 e XII.18 apresentam os valores de t calculados, para o zinco, de modo a que se possa concluir estatisticamente a existência ou não de erros sistemáticos.

Tabela XII.16: Valores da concentração de P4 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o zinco.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	 t_{cal.} 	t_{tab.}	Conclusão
P4	3,66E-01	4,13E-01	1,11E+00	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	3,50E-01				
	3,48E-01				
	3,50E-01				
	3,52E-01				
	3,44E-01				
	3,45E-01				
Média	3,51E-01				
Desvio Padrão	7,41E-03				

Tabela XII.17: Valores da concentração de P6 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o zinco.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P6	1,48E+00	1,40E+00	5,77E-01	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	1,40E+00				
	1,39E+00				
	1,39E+00				
	1,41E+00				
	1,43E+00				
	1,38E+00				
Média					
Desvio Padrão					

Tabela X.18: Valores da concentração de P8 usados para o cálculo do teste de hipóteses para o zinco.

Padrão	Concentração (µg/g)	Valor verd.	t _{cal.}	t _{tab.}	Conclusão
P8	3,03E+00	2,81E+00	1,97E-02	2,26	Como t _{cal.} é inferior ao t _{tab.} , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório.
	2,89E+00				
	2,86E+00				
	2,86E+00				
	2,90E+00				
	2,96E+00				
Média	2,91E+00				
Desvio Padrão	6,56E-02				

- Factor de desempenho – Z-SCORE

A tabela XII.19 apresenta os valores obtidos para o factor de desempenho, Z-score, do zinco.

Tabela XII.19: Factores de desempenho Z-score obtidos para o zinco.

Padrão	Média	Desvio Padrão	 Z
P2	7,56E-02	2,14E-03	2,79E-01
P3	1,40E-01	2,98E-03	1,17E+00
P4	4,26E-01	1,08E-02	1,18E+00
P5	6,71E-01	2,02E-02	1,82E+00
P6	1,41E+00	1,52E-02	4,53E-01
P7	2,12E+00	4,80E-02	1,09E-01
P8	2,81E+00	7,29E-02	4,92E-03

Como o valor de Z é inferior a 2 para todos os padrões, concluímos que os ensaios são satisfatórios.

XII.3 – Análise de amostras de biodiesel

A tabela XII.20 mostra-nos os valores obtidos da concentração de zinco nas amostras analisadas.

Tabela XII.20: Concentração de zinco em amostras de biodiesel.

Amostra	Concentração (µg/Kg)
A	2,24E+02
B	2,27E+02
C	2,38E+02